ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 NOVEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences de Paris avait reçu, de la part de l'Académie romaine des « Lincei », l'invitation de se joindre à celle-ci pour célébrer le centenaire de la naissance de **Vito Volterra** qui, Associé étranger de notre Compagnie, était à toutes deux un de leurs plus éminents membres communs.

Vito Volterra fut un grand ami de la France. Il était lié par une affection quasi fraternelle à notre vénéré doyen Jacques Hadamard, à Émile Borel, à Henri Lebesgue. Au milieu de ses collègues parisiens il nous apparaissait comme l'un des nôtres et non pas comme un étranger. Quand le régime despotique s'établit en Italie, Volterra, sénateur du royaume, et que l'on n'avait pas osé destituer, tint tête courageusement au maître de l'heure, ce qui ne fut pas sans conséquences brutales, sinon pour lui, du moins pour certains des siens. Le respect dont Vito Volterra était entouré n'en fut pas diminué parmi ses admirateurs.

Sur le plan scientifique, l'action de Volterra sur les travaux de l'École mathématique française fut importante. En donnant l'exemple d'une fonction qui, étant la dérivée d'une fonction continue, était à la fois bornée et non intégrable par la méthode de Riemann, Volterra posait impérieusement le problème de trouver une nouvelle définition de l'intégrale, pour permettre le calcul de la fonction primitive de toute dérivée bornée. Quelques années plus tard, Henri Lebesgue répondait à cet appel en découvrant son illustre intégrale.

Volterra, créa l'Analyse fonctionnelle, l'étude des nombres qui dépendent non pas de plusieurs autres, mais d'une infinité comme la longueur d'une courbe, l'aire intérieure d'une ligne fermée, etc. MM. Hadamard, Lévy, Fréchet s'attaquèrent sans retard aux immenses problèmes posés par cette vaste discipline nouvelle.

Notre confrère M. Pérès dut à Volterra son initiation à la recherche mathématique, et l'inspiration des premiers travaux de sa remarquable œuvre d'analyste.

Ces diverses raisons justifiaient notre Académie de s'associer pleinement à la célébration de ce centenaire.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, aujourd'hui 28 novembre, de M. **Jules Baillaud**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Charles Maurain**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Louis Fage** signale à l'Académie la présence de M. **Haakon Mosby**, Directeur de l'Institut de Géophysique de Bergen, et M. **Emmanuel Fauré-Fremiet** celle de Mlle **Laura Kaufman**, Professeur émérite de l'Université de Lublin, Membre de l'Académie polonaise des sciences. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Gino Cassinis**, Correspondant de l'Académie, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. **Albert Pérard**.

M. **Édouard Belin**, Grand-Maître de l'Ordre du mérite pour la recherche et l'invention, annonce que des décisions seront prises au début de 1961 en vue de la prochaine promotion de l'**ordre du mérite pour la recherche et l'invention**.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté, accepté en la séance du 20 avril 1960 et enregistré sous le n° 14.072 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

M. **Joseph Pérès** présente l'Ouvrage de Vito Volterra et Enrico Volterra, intitulé : *Sur les distorsions des corps élastiques* (*théorie et applications*) (fasc. CXLVII du *Mémorial des Sciences mathématiques*) dont il a écrit la Préface. Cette publication vient remplir un souhait formé par Vito Volterra à la fin de sa vie : celui de voir les Leçons qu'il avait faites à Paris sur le sujet complétées par son fils Enrico en ce qui concerne les développements ultérieurs et les applications à la technique des Constructions.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Maurice Collignon**, le fascicule VI : (*Tithonique*), de son *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar;*

— par M. **Henri Gaussen**, la *Carte de la végétation de la France : Montauban*, par Paul Rey, établie par le Service de la Carte Phytogéographique, qu'il dirige.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Diagnostic chimique précoce et rapide de la grossesse*, par Boris Rybak et M. Levrier.

2° Franck Bourdier. *Quelques aperçus sur la paléontologie évolutive en France avant Darwin. — Trois siècles d'hypothèses sur l'origine et la transformation des êtres vivants* (1550-1859).

3° *The role of metal ions in the catalytic action of peptidases. Studies on Carnosinase from Swine Kidney*, by Andreas Rosenberg (Thèse, Uppsala).

4° Academia Republicii populare Romîne. Biblioteca medicală. A. Kreindler, E. Crighel, I. Stoica. *Epilepsia infantilă.*

5° Sveriges geologiska undersökning. Ser. Ba. N : R 21. *Karta över Berggrunden inom Västerbottens Fjällområde.* Upprättad av Helge G. Backlund och Percy Quensel. (Skala 1 : 200 000.)

6° *Annales Silesiæ*, published by Wrocław scientific Society. Volume I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'effet antihyperlipémiant exercé chez le Rat par l'héparine et le manuronate.* Note de M. **Léon Binet**, Mlles **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy**.

Dans les conditions expérimentales choisies, le manuronate et l'héparine diminuent, tous deux, la densité optique du sérum, et réduisent de façon significative le taux des lipides sériques dosés selon Delsal.

Dans un précédent travail [1] effectué chez le Lapin, nous avions étudié comparativement l'effet de l'héparine et celui du manuronate sur l'hyperlipémie déterminée par un agent tensioactif (tween 80). Nous avions constaté qu'aucun des deux produits n'était capable de corriger l'hyperlipémie; seule la mobilité électrophorétique des lipoprotéines était accrue. En outre, l'héparine diminuait légèrement le taux des lipides totaux du sérum.

Il nous a paru intéressant, et c'est là l'objet du présent travail, de rechercher sur une autre espèce animale : le Rat, si l'héparine et le manuronate agissaient pareillement ou différemment sur l'hyperlipémie expérimentale.

Technique. — N'ayant pu déterminer chez le Rat à l'aide de tween [2] un accroissement des lipides sanguins et hépatiques, nous avons, selon Constantinides et coll. [3], pratiqué chez des rats de 200-250 g maintenus à jeun depuis 15-16 h, une surcharge d'huile de maïs, la quantité introduite à l'aide d'une sonde gastrique étant de 2 ml par 100 g. L'héparine (80 mg/kg) ou le manuronate (20 mg/kg) sont aussitôt injectés par voie sous-cutanée. L'animal est sacrifié au bout de 5 h; dans le sérum obtenu par centrifugation du sang recueilli après décapitation, nous avons dosé les lipides totaux selon Delsal, et déterminé la densité optique à l'aide de l'appareil de Bonet-Maury, sur le sérum dilué à 1/5. Nous avons remarqué, au cours de cette investigation, que l'opacité des sérums évoluait en fonction du temps; il convenait donc de mesurer la densité optique au bout d'un temps déterminé. Pour des raisons de commodité, nous avons choisi un délai de 20 h, le sérum étant, dans l'intervalle, maintenu à + 4° C.

Résultats. — Les données concernant la densité optique des sérums sont reproduites dans le tableau I, les taux des lipides étant indiqués dans le tableau II.

La densité optique des sérums est très abaissée dans les lots 2 (manuronate) et 3 (héparine), les résultats des deux groupes ne présentant pas entre eux de différence significative.

La variabilité de la vitesse de transit gastrique de l'huile chez le Rat, signalée par D. Cordier et coll. ([4]), se manifeste ici, dans le lot 1, par des variations individuelles notables de densité optique (tableau I) et de taux

TABLEAU I.

Densité optique des sérums de Rat.

	Lot 1 (huile).	Lot 2 (huile + manuronate).	Lot 3 (huile + héparine Hoffmann La Roche).
	52,70	4,00	6,35
	164,20	7,90	4,75
	32,10	15,65	5,00
	148,00	4,80	5,70
	52,65	3,10	6,45
	44,80	4,10	6,00
	19,50	3,50	4,70
	40,50	3,30	9,60
	61,85	3,15	4,20
	30,25	2,60	5,00
Moyenne.....	64,55 ± 50,05	5,21 ± 3,60	5,77 ± 1,54
Coeff. de var.	38,80	3,01	0,41

TABLEAU II.

Lipides totaux des sérums de Rat (en g °/₀₀).

	Lot 1 (huile).	Lot 2 (huile + manuronate).	Lot 3 (huile + héparine).
	4,85	3,16	1,76
	7,50	4,40	1,95
	4,36	3,10	1,25
	5,73	3,30	1,23
	4,13	3,38	1,41
	3,43	3,37	1,31
	2,23	2,43	2,10
	3,72	2,50	1,86
	4,18	2,35	2,30
	3,18	2,90	2,81
Moyenne.....	4,31 ± 1,26	3,09 ± 0,60	1,80 ± 0,515
Coeff. de var.	0,464	0,118	0,286

lipidique (tableau II), et elle est illustrée plus encore par la valeur énorme du coefficient de variation (variance/moyenne des effets).

Le manuronate exerce sur le taux lipidique du sérum un effet significatif, et l'héparine un effet hautement significatif.

Il convient d'ajouter que les doses d'héparine sont quadruples de celles du manuronate; ces proportions étaient indiquées par Schüler et coll. ([5]). A vrai dire, ces auteurs utilisent des doses beaucoup plus faibles que les nôtres. Ils recherchent la dose liminaire d'héparine (0,7 mg/kg) ou de manuronate (0,2 mg/kg) susceptible de clarifier le sérum hyperlipémique

du Rat, et évaluent respectivement à 3,2 et 0,75 mg/kg les quantités d'héparine et de manuronate capables de déclencher une clarification de 50 %.

Dans nos conditions expérimentales, 20 mg/kg de manuronate ou 80 mg/kg d'héparine réduisent la densité optique de 91,93 ou 91,06 % respectivement; donc pas de différence significative entre les effets de l'un et de l'autre produit. Au contraire, dans le cas des lipides totaux, on note un abaissement de 28,35 % pour le manuronate, et de 58,25 % pour l'héparine.

Nous avons ensuite recherché l'action de doses plus faibles de ces deux produits : 10 mg d'héparine (lot 4) et 2,5 mg de manuronate (lot 5); ce dernier composé étant encore utilisé à une dose quatre fois moindre que l'héparine.

Le tableau III résume toute notre expérimentation.

Voici nos résultats :

1° pour les deux quantités d'héparine utilisées, l'abaissement de la densité optique est du même ordre, le taux des lipides étant seulement diminué de façon modérée pour les doses faibles;

2° la dose faible de manuronate diminue légèrement la densité optique, mais n'agit pratiquement pas sur les lipides totaux.

Tableau III.

	Lot 2 (20 mg/kg de manuronate).	Lot 3 (80 mg/kg d'héparine).	Lot 4 (10 mg/kg d'héparine).	Lot 5 (2,5 mg/kg de manuronate).
Abaissement moyen % de la densité optique	91,93	91,06	88,02	31,40
Abaissement moyen % des lipides totaux	28,35	58,25	24,13	5,76

A la lecture de ce tableau, on constate que les doses faibles d'héparine (10 mg/kg) exercent, sur la densité optique et le taux lipidique du sérum, une action de même intensité que le manuronate, employé à raison de 20 mg/kg. Il ne semble donc pas justifié, comme l'ont indiqué certains chercheurs, d'attribuer au manuronate un effet clarifiant quatre fois plus intense que celui de l'héparine.

(1) L. Binet, M. Marquis et D. Quivy, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2693.

(2) Les conditions expérimentales choisies par L. Zizine (*Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2693) avaient déclenché, chez le Rat soumis à des injections de Triton W. R. 1339, une hypercholestérolémie notoire (taux décuplé).

(3) P. Constantinides, A. Cairus et A. Werner, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 99, 1954, p. 334-345.

(4) D. Cordier et Y. Piéry, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 730-732.

(5) W. Schuler, G. Müller et F. Maier, *Schweiz. med. Woch.*, 87, 1957, p. 787-790.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky sur la pulégone.*
Note de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Joseph Neyrolles**.

Deux alcools-esters se forment dans la réaction de Réformatsky sur la pulégone; l'un d'entre eux porte une double liaison méthénique et semble devoir être attribué à la présence d'isopulégone formée au cours d'une énolisation spontanée de la pulégone pendant la réaction. Ces deux alcools, par déshydratation, donnent naissance au même mélange de δ-lactones.

La pulégone utilisée, λ_{max} 253 mμ, ε = 7 000 ([1]), ne présentait pas dans l'infrarouge de bandes méthéniques appréciables pouvant faire envisager la présence d'isopulégone.

La réaction de Réformatsky est difficile à réaliser sur la pulégone en raison de sa forte énolisation ([2]); avec le bromacétate d'éthyle, deux alcools-esters en proportions équimoléculaires prennent naissance; la chromatographie sur alumine neutre a permis une bonne séparation de ces deux alcools. L'alcool (I) dont le spectre infrarouge présente une forte bande méthénique à 11,23 μ est obtenu dans les premiers éluats effectués à l'aide d'hexane anhydre. $[\alpha]_D^{25} + 19^o$ ($CHCl_3$), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 70,00; H 10,00; trouvé %, C 70,05; H 10,03. L'alcool allylique (II) est obtenu par élution au benzène anhydre. Son spectre infrarouge ne présente aucune bande méthénique; $[\alpha]_D^{25} + 39^o$ ($CHCl_3$), $C_{14}H_{24}O_3$, calculé %, C 70,00; H 10,00; trouvé %, C 70,13; H 10,07.

OH
CH_2-CO_2Et
I

OH
CH_2-CO_2Et
II

La conformation de la pulégone étant déterminée, l'alcool (II) peut exister sous deux formes stériques isomères dont la plus favorisée portera la chaîne —CH_2CO_2Et en position équatoriale.

La déshydratation de l'alcool-ester (II) a donné naissance à un mélange de deux δ-lactones séparées par cristallisation fractionnée. L'une (III) qui constitue 80 % du mélange présente les constantes suivantes : F 81° $[\alpha]_D^{24} + 1^o,19$ ($CHCl_3$), $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,22; H 9,27; trouvé %, C 74,18; H 9,25; C=O lactone 5,76 μ; ultraviolet, absorption nulle ([3]). Dans les eaux de cristallisation on retire une autre lactone (IV) F 43° $[\alpha]_D^{23} + 0^o,21$ ($CHCl_3$), $C_{12}H_{18}O_2$, calculé %, C 74,22; H 9,27;

trouvé %, C 74,37 ; H 9,30, C=O, δ-lactone 5,80 μ ; λ_{max} 227 mμ, ε = 7 500 [4].

La déshydratation de l'alcool-ester méthénique (I) a conduit aux mêmes proportions du mélange des δ-lactones (III) et (IV).

La formation de (III) et (IV) peut s'interpréter à partir de (I) et (II) en envisageant, soit deux conformations *a* et *b* pour chacun des alcools-esters [5], les formes portant OH en position axiale étant favorisées et donnant l'élimination de type endo [δ-lactone (III)], l'autre isomère donnant l'élimination de type exo [δ-lactone α, β-éthylénique (IV)], soit la compé-

tition de deux mécanismes pour la seule conformation *a*; expérimentalement, en effet, nous n'avons pu mettre en évidence les séries *a* et *b* des alcools (I) et (II); le mécanisme concerté conduirait à (III) alors qu'un mécanisme par carbonium conduirait à (IV).

Grâce à l'absorption aux ultraviolets l'emplacement de la double liaison entre α, β de la δ-lactone (IV) est sans ambiguïté. L'insaturation en β, γ de la δ-lactone (III) a été prouvée par l'étude spectrale du glycol obtenu par réduction du cycle lactonique par $AlLiH_4$. Ce diol (V), F 74°, $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,57; H 11,21, examiné aux infrarouges (FLi) montre OH libre primaire à 2,750 μ; OH libre tertiaire allylique à 2,775 μ; OH associés intra et intermoléculairement à 2,88 et 3,02 μ. Afin d'effectuer une comparaison, (IV) a également été convertie par $AlLiH_4$ en diol (VI). $C_{12}H_{22}O_2$, calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,51; H 11,29. (VI) examiné aux infrarouges (FLi) montre la bande OH libre primaire et allylique dont l'emplacement à 2,770 μ est confondu avec celui de OH libre tertiaire non allylique; OH associé intramoléculairement est à 2,875 μ. Le glycol (V) subit une déshydratation quasi spontanée en oxyde (VII) $É_{0,1}$ 85°, $C_{12}H_{20}O_3$, calculé %, C 79,94; H 11,18; trouvé %, C 80,07; H 11,22; bande C—O—C 9,15 et 10,32 μ.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) TURNER et VOITLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1408.
(2) NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2131.
(3) NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5245.
(4) MC ELVAIN et EISENBRAUN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1599; ROSENKRANTZ et GUT, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1000.
(5) LEVINE et WALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3394.

(*École Nationale supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes fondamentaux et leur décomposition en produit quasi libre.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Définition 1. — Nous disons qu'un groupe G est *fondamental* s'il possède un système irréductible d'éléments générateurs appelé aussi *base* de G. Nous disons qu'un ensemble A de générateurs a_λ, $\lambda \in \Lambda$, de G est irréductible si, quel que soit le sous-ensemble fini A^* de A, il n'existe aucun sous-ensemble B de G, de puissance inférieure à celle de A^* et tel que tout élément de A^* puisse être obtenu par composition finie d'éléments de B.

Tous les groupes d'ordre fini, les groupes libres, les groupes quasi-libres [1] et beaucoup d'autres groupes sont fondamentaux. Mais il existe aussi une infinité de groupes qui ne le sont pas. Ainsi, par exemple, le groupe $\mathcal{A}$ de transformations de l'ensemble des nombres entiers composé de toutes les substitutions paires dont les éléments forment un ensemble fini quelconque de nombres entiers également quelconques ne possède aucune base. C'est un groupe périodique (tous ses éléments sont d'ordre fini), d'ordre infini qui ne saurait posséder de système fini de générateurs du fait qu'un nombre fini de substitutions engendrent un groupe d'ordre fini. Or tout système infini de générateurs de G est réductible, puisque quel que soit l'entier $n > 3$, si grand soit-il, l'alterné A_n de degré n est comme on sait, à base du second ordre. Le groupe $\mathcal{A}$ ne possède donc aucune base.

On obtient également un groupe dépourvu de bases en envisageant l'ensemble de tous les nombres premiers $p_1, p_2, p_3, \ldots$ pris dans l'ordre de leur grandeur croissante ($p_1 = 2$, $p_2 = 3$, $p_3 = 5$, ...), puis en considérant les cycles $C_1 = (1, 2)$, $C_2 = (3, 4, 5)$, ... et, en général, quel que soit l'entier $n > 1$, $C_n = (N + 1, N + 2, \ldots, N + p_n)$, N désignant le plus grand entier positif permuté par le cycle C_{n-1}. Soit G le groupe de transformations des entiers positifs engendré par les cycles $C_1, C_2, \ldots$. C'est un groupe périodique d'ordre infini et ce groupe aussi est dépourvu de bases, puisqu'il ne saurait être engendré par un nombre fini d'éléments, car tous ses éléments sont des substitutions et qu'un nombre fini, si grand soit-il, de substitutions engendre un groupe d'ordre fini. Or, quel que soit l'entier $n > 2$ si grand soit-il, et quel que soit le système formé de n cycles de l'ensemble $C_1, C_2, \ldots$, on peut remplacer ces n cycles par un élément unique de G, notamment le produit de tous les cycles du système considéré,

produit dont tous les cycles du système considéré sont des itérés. Donc le groupe G est également dépourvu de base.

Le groupe additif des nombres rationnels est, comme on sait, également dépourvu de base. Et il est aisé de multiplier les exemples.

DÉFINITION 2. — Nous disons qu'un groupe fondamental G est décomposé en le *produit quasi libre* de ses sous-groupes fondamentaux G_λ, $\lambda \in \Lambda$, si les sous-groupes G_λ engendrent G et si, quelle que soit la base A_λ du groupe G_λ, $\lambda \in \Lambda$, l'ensemble $A = \bigcup_{\lambda \in \Lambda} A_\lambda$ constitue une base de G, et, si tel est le cas, nous écrivons

$$G = \prod_{\lambda \in \Lambda}^{**} G_\lambda. \tag{1}$$

Les groupes G_λ sont dits les *facteurs fondamentaux de G.*

Le produit quasi libre présente de grandes analogies avec le produit libre. Comme ce dernier produit, il est susceptible de prolongement et de raccourcissement. On a notamment les propositions suivantes :

PROPOSITION 1. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1) et si chacun des facteurs fondamentaux G_λ est à son tour décomposable en produit quasi libre

$$G_\lambda = \prod_{\mu}^{**} G_{\lambda\mu}, \tag{2}$$

en remplaçant dans le second membre de (1) chacun des facteurs G_λ par sa décomposition (2), on obtient une nouvelle décomposition de G en produit quasi libre.

PROPOSITION 2. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre suivant la formule (1), on peut remplacer dans le second membre de la formule (1) tout système de facteurs fondamentaux par le groupe qu'ils engendrent et l'on obtient de nouveau une décomposition de G en produit quasi libre.

PROPOSITION 3. — Tout groupe fondamental G est le produit quasi libre des groupes cycliques engendrés par les éléments de l'une quelconque de ses bases.

DÉFINITION 3. — Nous disons qu'un *élément* d'un groupe fondamental G est *fondamental* s'il fait partie d'une base au moins de G.

PROPOSITION 4. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1), tout élément fondamental d'un facteur fondamental G_λ est aussi un élément fondamental de G.

PROPOSITION 5. — Les facteurs fondamentaux de la décomposition (1) d'un groupe fondamental G en produit quasi libre peuvent avoir des éléments $\neq 1$ communs (1 désignant l'élément neutre de G), ils peuvent

même en avoir une infinité, mais, quel que soit le facteur G_λ de cette décomposition, aucun élément fondamental de G_λ ne fait partie du groupe engendré par tous les autres facteurs du produit.

Proposition 6. — Si un groupe fondamental G est décomposé en produit quasi libre (1), le sous-groupe G^* de G engendré par un nombre quelconque de facteurs fondamentaux G_λ est lui aussi un sous-groupe fondamental de G, c'est-à-dire un sous-groupe qui possède des bases.

Proposition 7. — Tout élément fondamental d'un groupe fondamental G qui fait partie d'un sous-groupe fondamental G^* de G n'est pas forcément un élément fondamental de G^*. En effet, soit, par exemple, S_5 le groupe symétrique de degré 5 dont les éléments sont les substitutions des nombres 1, 2, 3, 4, 5. La transposition (1, 2) est un élément fondamental de S_5 qui fait partie de la base (1, 2), (1, 2, 3, 4, 5) de ce groupe. (1, 2) fait partie du sous-groupe cyclique G_6 de S_5, engendré par la substitution $a = (1, 2)(3, 4, 5)$, mais ce n'est pas un élément fondamental de G_6 qui n'a que deux bases : a et a^{-1}.

Proposition 8. — Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, toute substitution non identique du groupe symétrique S_n de degré n est un élément fondamental de ce groupe, à la seule exception des doubles transpositions du groupe S_4 qui font partie du groupe de Klein : (1, 2) (3, 4), (1, 3) (2, 4), (1, 4) (2, 3), substitutions qui ne font partie d'aucune base de S_4.

Proposition 9. — Quel que soit l'entier $n \geqq 3$, tout élément non neutre du groupe alterné A_n de degré n est un élément fondamental de ce groupe.

Proposition 10. — Tout élément fondamental (libre) d'un groupe libre G qui appartient à un sous-groupe G^* de G est aussi un élément fondamental de G^*.

Proposition 11. — Si G est un groupe libre (quasi libre), seuls les éléments libres (quasi libres) de G sont fondamentaux et la puissance de l'ensemble des éléments non fondamentaux est égale à celle de l'ensemble des éléments fondamentaux, si G n'est pas cyclique.

Proposition 12. — L'ensemble des éléments non fondamentaux de tout groupe quasi libre G ne forme pas un sous-groupe de G, mais il est générateur du groupe G tout entier.

Proposition 13. — Aucun élément faisant partie du sous-groupe des commutateurs d'un groupe quasi libre n'est fondamental.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) Un groupe multiplicatif est dit quasi libre s'il possède un système de générateurs liés uniquement par des relations quasi triviales de la forme $f(a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}) = 1$ où f est une composition finie des éléments $a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, \ldots, a_{\lambda_r}$ de A, de degré nul par rapport à chacun de ces éléments. Voir *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3260.

TOPOLOGIE. — *Cohomologie non abélienne et classes caractéristiques.* Note de M. **Nguyêndinhngoc**, présentée par M. René Garnier.

Généralisation de l'isomorphisme $H^1(X, \underline{C}_c^*) \simeq H^2(X, Z)$ et application à la suite exacte de cohomologie non abélienne prolongée.

Cette Note fait suite à une Note antérieure [4] dont nous utilisons les notations, hypothèses et résultats.

Nous nous proposons d'étudier une relation entre les ensembles de cohomologie non abélienne $H^1(X, \underline{G})$, $H^2(X, \underline{G})$ et les groupes abéliens $H^{n+1}(X, \pi_n(G))$, $H^{n+2}(X, \pi_n(G))$ où G est un groupe topologique $(n-1)$-connexe, $n > 0$. La relation trouvée sera appliquée au cas de la suite exacte de cohomologie non abélienne prolongée [1], [4].

Théorème 1. — *Il existe une application canonique* ∂^1_{n+1} *de* $H^1(X, \underline{G})$ *dans* $H^{n+1}(X, \pi_n(G))$ *appliquant une classe de cohomologie non abélienne* $[\xi]$ *sur la classe caractéristique* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *de* $[\xi]$. *Si* G *est abélien,* ∂^1_{n+1} *devient un homomorphisme de groupes. Si* G *est de type* $K(\pi_n(G), n)$ *alors* ∂^1_{n+1} *est un isomorphisme.*

La démonstration s'appuie sur les lemmes suivants, où $P^{(n)}$ désigne le $n^{\text{ième}}$ terme du système de Postnikov [3 b], [5] de P, et $P^{[n-1]}$, la fibre de la fibration de Postnikov $P \to P^{(n)}$.

Lemme 1. — *Soit* E *un espace fibré sur* X *dont la fibre* F *est* $(n-1)$-*connexe. On peut toujours associer canoniquement* [6 a] *à* E *un espace fibré* E' *sur* X, *de fibre* $F^{(n)}$.

Lemme 2 [6 b]. — $\overline{W}(\hat{G}^{(n)})$ *est isomorphe à* $\overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}$.

Soit I le composé des isomorphismes suivants :

$$\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}] \simeq \pi_0[\hat{X}, K(\pi_n(\hat{G}), n+1)] \simeq H^{n+1}(X, \pi_n(G)).$$

D'après les lemmes 1 et 2 on a une application canonique

$$p_*^{(n+1)} : \quad \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G}^{(n)})] \simeq \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})^{(n+1)}]$$

et, par composition [4], l'application canonique

$$I \circ p_*^{(n+1)} \circ \pi \circ \Sigma_0^{-1} = \partial^1_{n+1} : \quad H^1(X, \underline{G}) \to H^{n+1}(X, \pi_n(G))$$

appliquant $[\xi]$ sur $\partial^1_{n+1}([\xi])$.

En remarquant l'exactitude [6 c] de la suite

$$\pi_0[\hat{X}, W(\hat{G}^{[n-1]})] \to \pi_0[\hat{X}, W(\hat{G})] \to \pi_0[\hat{X}, W(\hat{G}^{(n)})]$$

on peut démontrer le

Lemme 3. — *La classe* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *est l'obstruction primaire à l'existence d'une section continue dans l'espace fibré défini à un isomorphisme près par* $[\xi]$, *autrement dit* $\partial^1_{n+1}([\xi])$ *est la classe caractéristique de* $[\xi]$.

On vérifie ensuite la fonctorialité de δ^1_{n+1}. Si G est abélien on voit que $p_*^{(n+1)}$ est un homomorphisme de groupes. Si G est de type $K(\pi_n(G), n)$ alors $\overline{W}(G)$ est de type $K(\pi_n(G), n+1)$ et il s'ensuit, après des vérifications immédiates, que δ^1_{n+1} est un isomorphisme.

Corollaire ([2]). — *L'application cobord* $\delta^1_2 : H^1(X, \underline{C}^*_c) \to H^2(X, Z)$ *est un isomorphisme et* $\delta^1_2([\xi]) = c_1([\xi])$, *première classe de Chern de* $[\xi]$.

Considérons maintenant un espace fibré sur X de fibre $\overline{W}(G)$. D'après le lemme 1 on peut lui associer de façon canonique un espace fibré sur X de fibre $\overline{W}(G)^{(n+1)}$. En remarquant le fait que ([7]) tout espace fibré de fibre $K(\pi, m)$ est canoniquement associé à un espace fibré principal dont la fibre est de type $K(\pi, m)$, on voit comme précédemment qu'il existe une application canonique de $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$ dans

$$\pi_0[\hat{X}, K(\pi_n(\hat{G}), n+2)] \cong H^{n+2}(X, \pi_n(G)).$$

D'après la définition ([4]) de $H^2(X, G)$ nous avons, après des vérifications immédiates, le

Théorème 2. — *Il existe une application canonique*

$$\rho : \ H^2(X, \underline{G}) \to H^{n+2}(X, \pi_n(G)).$$

Si G *est abélien,* ρ *devient un homomorphisme de groupes. Si* G *est de type* $K(\pi_n(G), n)$ *alors* ρ *est un isomorphisme.*

Application. — Soit maintenant une suite exacte de groupes $(n-1)$-connexes $e \to G \to G' \to G'' \to e$. On a la fibration de Kan ([3a])

$$\hat{e} \to \hat{G} \to \hat{G}' \to \hat{G}'' \to \hat{e}.$$

La classe caractéristique $k^{n+1} \in H^{n+1}(\hat{G}'', H_n(\hat{G}))$ définit (par le théorème des coefficients universels) un homomorphisme

$$\partial : \ \pi_{n+1}(\hat{G}'') \to H_{n+1}(\hat{G}'') \to H_n(\hat{G}) \cong \pi(\hat{G}),$$

d'où la suite exacte

$$0 \to \pi_n(\hat{G})/\mathrm{Im}\,\partial \to \pi_n(\hat{G}') \to \pi_n(\hat{G}'') \to 0.$$

En appliquant les théorèmes 1 et 2 nous en déduisons le diagramme (H) suivant :

$$\begin{array}{ccccccccc}
\to H^1(X, \underline{G}) & \longrightarrow & H^1(X, \underline{G}') & \longrightarrow & H^1(X, \underline{G}'') & \xrightarrow{\delta^1_2} & H^2(X, \underline{G}) & & \\
\downarrow & & & & & & \downarrow & & \\
H^{n+1}(X, \pi_n(G)) & & \Big| & & \Big| & & H^{n+2}(X, \pi_n(G)) & & \\
\downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
0 \to H^{n+1}(X, \pi_n(G)/\mathrm{Im}\,\partial) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G')) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G'')) & \to & H^{n+1}(X, \pi_n(G)/\mathrm{Im}\,\partial) & \to &
\end{array}$$

Proposition. — *Le diagramme* (H) *est commutatif.*

Remarque 1. — Si la suite exacte considérée est $0 \to Z \to C \to C^* \to 0$, en remplaçant $G = Z$ par $K(Z, 0)$ dans la définition ([4]) de $H^2(X, \underline{G})$, on obtient $H^2(X, Z)$ car $\overline{W}^2(K(Z, 0)) = K(Z, 2)$ ([3a]), ([3b]). Dans ce cas,

l'isomorphisme δ_2^1 : $H^1(X, \underline{C}_c^*) \cong H^2(X, Z)$ et l'application ∂_*^1 définie dans ([4]) coïncident.

Remarque 2. — L'hypothèse que le groupe G soit $(n-1)$-connexe, $n > 0$, n'est pas restrictive, car si le groupe connexe G opère transitivement sur une fibre-type F qui est $(n-1)$-connexe alors d'après ([6c]) on peut toujours réduire le groupe structural G à $G^{[n-1]}$ qui est $(n-1)$-connexe et l'on est ramené au cas examiné plus haut.

([1]) P. Dedecker, travaux cités dans ([4]) et Séminaire C. Ehresmann, Paris, 1959-1960.

([2]) F. Hirzebruch, *Neue top. Meth. in der alg. Geom. Erg. der Math. u. i. G.*, 1956

([3]) J. C. Moore, *a. Lect. on Homot. Theory*, Princeton, 1955-1956, multig.; *b. Symp. Intern. de Topol. alg.*, Mexico, 1956, Univ. Nac. Aut. de México et UNESCO, 1958, p. 232-247.

([4]) Nguyêndinhngoc, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3438.

([5]) M. M. Postnikov, *Doklady A.N.S.S.S.R.*, 76, n° 3, 1951, p. 359-362 et n° 6, p. 789-791; 79, n° 4, p. 573-576 (en russe).

([6]) Wei shu Shih, *a.* Manuscrit non publié; *b. Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3145; *c. ibid.*, 251, 1960, p. 1331.

([7]) R. Thom, *Coll. Topol. alg.*, Louvain, 1956, p. 29-39.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach.* Note (*) de M. **Ivan Singer**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans la démonstration du théorème de la Note précédente ([1]) nous avons utilisé l'affirmation suivante de S. Karlin ([2]) : *Pour un espace de Banach* E *à base absolue, la condition* ([3])

(f) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0, *entraîne*

(c) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach.*

Mais cette affirmation de S. Karlin est inexacte. Voici, en effet, un exemple contraire ([4]) : Soit

$$E = \left\{ x = \{\xi_n\} \in l \,\middle|\, \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+1}\xi_n = 0 \right\}.$$

Comme E est un hyperplan fermé de l'espace l, il est isomorphe ([5]) à l'hyperplan fermé $\{ x = \{\xi_n\} \in l \mid \xi_1 = 0 \}$ de l, donc il possède une base absolue. Comme E est un sous-espace fermé de l, il vérifie (f). D'autre part, en vertu d'une remarque de B. Grünbaum ([4]), la constante d'expansion de l'espace E n'est pas exacte, donc la boule unité de E ne peut être compacte pour aucune topologie faible $\sigma(E, V)$ $(V \subset E^*)$, donc ([6]) E ne peut pas vérifier (c).

Mentionnons que l'erreur dans la démonstration de Karlin se produit au moment où il affirme que la décomposition en somme directe $E^{**} = \psi(E) \dotplus G^{\perp}$ ([7]) induit une projection *de norme* 1 de E^{**} sur $\psi(E)$.

2. Ainsi, nous devons corriger l'énoncé du théorème de la Note précédente ([1]). Comme l'application construite par S. Karlin dans ([2]), théorème 9 est, toutefois, un *isomorphisme*, tous les raisonnements de ([1]) restent valables, si l'on y remplace « équivalent » par « isomorphe ». Nous pouvons donc remplacer l'énoncé de ([1]) par le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soient* E, *un espace de Banach à base absolue* $\{x_n\}$ *et* $G = [f_n]$, *le sous-espace de* E^* *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(d') E *est canoniquement isomorphe* ([8]) *au dual* G^* *de* G.

(d'') E *est canoniquement isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(d) E *est isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(e) $\sup_{1 \leq n < +\infty} \left\| \sum_{i=1}^{n} a_i x_i \right\| < +\infty$ *entraîne que la série* $\sum_{i=1}^{\infty} a_i x_i$ *est convergente.*

(*f*) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0.

(*g*) E *est faiblement complet.*

3. On peut aussi obtenir l'équivalence des conditions ci-dessus aux conditions suivantes :

(*a*) E *est canoniquement équivalent au dual* G^* *de* G.

(*b*) E *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*c*) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach*, en imposant une restriction supplémentaire à la base $\{x_n\}$. Nous dirons que la base $\{x_n\}$ est (*p*)-*monotone*, s'il existe une permutation $\sigma(n)$ de l'ensemble $\mathcal{N}$ de tous les entiers positifs, telle que $x_{\sigma(n)}$ soit une base monotone de E, au sens de (9), p. 67, définition 2 (10).

Théorème 2. — *Soient* E, *un espace de Banach à base absolue et* (*p*)-*monotone* $\{x_n\}$ *et* $G = [f_n]$ *le sous-espace de* E^* *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Alors toutes les conditions* (*a*)-(*g*) *sont équivalentes.*

Pour la démonstration, on n'a qu'à appliquer le raisonnement utilisé dans la Note précédente (1), en y remplaçant le renvoi à (2) par (9), p. 70, lemme 2 (11).

4. Le corollaire et la remarque 1° de la Note (1) ne sont pas affectés par ce qui précède. Dans la remarque 2° de (1) on doit, ou bien remplacer « canoniquement équivalent » par « canoniquement isomorphe », ou bien remplacer « base absolue » par « base absolue et (*p*)-monotone ». Enfin, dans la remarque 3° de (1), on doit remplacer « base absolue » par « base absolue et (*p*)-monotone ».

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) I. Singer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 620.

(2) S. Karlin, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 971-985; *voir*, p. 979, la remarque faite après le théorème 11.

(3) Nous conserverons les notations (*a*)-(*g*) de la Note (1), et nous répéterons aussi les énoncés explicites de ces conditions. Mentionnons que les conditions (*d'*) et (*d''*) de la Note présente ne figurent pas dans la Note (1).

(4) L'idée de cet exemple contraire nous a été suggérée par la lecture du travail de B. Grünbaum, *Pacific J. Math.*, 10, 1960, p. 193-201.

(5) C. Bessaga et A. Pelczyński, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, sér. sc. math. astr. phys., 8, 1960, p. 77-80.

(6) I. Singer, *Bull. Math. Soc. Sc. math. phys. R. P. R.*, 2 (50), 1958, p. 449-462; *voir* le théorème 2 et le lemme 4.

(7) Rappelons que ψ(E) désigne l'image canonique de E dans E^{**}, et que

$$G^{\perp} = \{\Phi \in E^{**} \mid \Phi(g) = 0 \quad \text{pour tout } g \in G\},$$

où G est le sous-espace de E^* qui figure dans le théorème 1 de la Note présente.

(8) Nous utilisons les termes « équivalent », « isomorphe », et « canoniquement équivalent » au sens expliqué dans (1), et le terme « canoniquement isomorphe » dans un sens évident.

(9) M. M. Day, *Normed linear spaces*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958. Mentionnons que ce livre nous est devenu accessible après l'apparition de la Note précédente (1).

([10]) Rappelons cette définition : une base $\{x_n\}$ est dite *monotone*, si la fonction

$$\lambda_x(n) = \left\| \sum_{i=1}^{n} f_i(x)\, x_i \right\|$$

est, quel que soit l'élément $x \in E$, non décroissante sur $\mathfrak{N}$.

([11]) Remarquons d'ailleurs, à propos de ce lemme de M. M. Day, le fait suivant : *on y a aussi l'implication réciproque* (iv) $\Rightarrow$ (iii), *donc les équivalences* (i) $\Leftrightarrow$ (ii) $\Leftrightarrow$ (iii) $\Leftrightarrow$ (iv). *En outre, ces conditions sont équivalentes à :*

(v) B *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach* ($= \Gamma^*$).

En effet, c'est une conséquence du théorème 5 de A. F. Ruston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 576-580, et du résultat plus fort obtenu par A. F. Ruston au cours de la démonstration de ce théorème.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *La différentielle d'Hadamard-Fréchet dans les espaces vectoriels topologiques.* Note (*) de M. **Manuel Balanzat**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous nous proposons dans cette Note d'étendre la théorie de la différentielle d'Hadamard-Fréchet au cas des applications entre deux espaces vectoriels topologiques. L'idée centrale de cette théorie se trouve dans un Mémoire de M. Fréchet ([1]) et a été développée par M. Ky Fan ([2]), M. Balanzat ([3]) et Mme S. F. L. de Foglio ([4]) dans le cas des espaces normés, vectoriels métrisables et $\mathcal{L}^*$ vectoriels, respectivement.

Sauf mention du contraire, tous les espaces que nous allons considérer seront des espaces vectoriels topologiques (au sens de Bourbaki) sur le corps des nombres réels et séparés. Avec la définition d'Hadamard-Fréchet nous avons pu, dans le cas de ces espaces, généraliser, d'une façon assez simple, un certain nombre des propriétés de la théorie classique de la différentielle. Nous ne donnerons dans cette Note que les propriétés relatives à la différentiabilité dans un point.

Nous partirons de la définition connue de la dérivée $g'(\lambda_0)$ de l'application $x = g(\lambda)$ des nombres réels dans un espace X et nous allons définir la différentielle de la façon suivante :

Définition. — *Soit $y = f(x)$ une application d'un espace X dans un autre Y. Nous dirons que f est différentiable, au point x_0, s'il existe une application linéaire et continue D de X dans Y, que nous appellerons la différentielle de f au point x_0, avec la propriété suivante :*

Quelle que soit l'application $x = g(\lambda)$, λ réel, dérivable en λ_0 et avec $g(\lambda_0) = x_0$, l'application $y = G(\lambda) = f[g(\lambda)]$ est dérivable en λ_0, et l'on a $G'(\lambda_0) = D[g'(\lambda_0)]$.

Nous avons pu démontrer les propriétés suivantes :

1. *Si X est le corps des nombres réels, la dérivabilité et la différentiabilité en x_0 sont équivalentes et l'on a $D(\Delta x) = \Delta x . f'(x_0)$.*

2. *Si $f(x) = l(x) + a$, où $l(x)$ est linéaire et continue et a est constant, f est différentiable en tout point et sa différentielle coïncide avec $l(x)$.*

3. Unicité. — *La différentielle est unique, c'est-à-dire, toute application linéaire et continue qui a la propriété de notre définition coïncide avec la différentielle.*

4. Linéarité. — *La différentielle d'une combinaison linéaire est la combinaison linéaire des différentielles.*

5. Applications composées. — *Soient X, Y, Z trois espaces et les applications, $y = f(x)$, $z = g(y)$ différentiables aux points x_0 et $y_0 = f(x_0)$.*

Alors l'application composée $z = h(x) = g[f(x)]$ est différentiable en x_0 et la différentielle est l'application composée des différentielles de f et de g.

6. *Soit $y = f(x)$ différentiable en x_0. La propriété d'être différentiable et la différentielle subsistent si l'on remplace la topologie de X par une topologie plus fine et celle de Y par une moins fine.*

7. DIFFÉRENTIELLE D'UN PRODUIT. — *Soient* X, Y, Z *et* T *quatre espaces. Nous supposons définie une application produit, c'est-à-dire bilinéaire et continue, $t = y.z$ de $Y \times Z$ dans T; soient $y = f(x)$, $z = g(x)$ différentiables au point x_0 avec les différentielles* E *et* F *respectivement.*

Alors, l'application $t = f(x).g(x)$ est différentiable au point x_0 et sa différentielle est égale à $E(\Delta x).g(x_0) + f(x_0).F(\Delta x)$.

8. CONDITION D'EXTREMUM. — *Si une application numérique $f(x)$ est différentiable et a un extremum au point x_0, sa différentielle est nulle.*

Considérons maintenant un espace X produit d'un nombre fini d'espaces et soit $y = f(x)$ une application de X dans un autre espace Y différentiable dans un point. Nous définissons de la façon habituelle les *différentielles partielles*, nous prouvons qu'elles existent et nous démontrons la propriété suivante :

9. *La différentielle d'une application de plusieurs variables est égale à la somme de toutes ses différentielles partielles, tant dans le cas où les variables sont indépendantes que dans le cas où elles dépendent d'autres variables.*

Si nous voulons maintenant comparer avec d'autres définitions de la différentielle, on voit tout de suite que si la différentielle est une application linéaire et continue et si elle a les propriétés 1 et 5, toute application différentiable sera aussi différentiable au sens d'Hadamard-Fréchet. M. Fréchet a démontré (1) que la réciproque peut ne pas être vraie, même dans le cas des espaces normés.

La différence essentielle avec le cas des espaces normés est l'existence des fonctions différentiables non continues; nous avons pu trouver une condition nécessaire et suffisante pour la continuité de toute application différentiable.

Soit X un espace topologique au sens de Bourbaki, dans cet espace nous pouvons définir les suites convergentes; soit $A \subset X$, nous définissons la S-*adhérence* $\tilde{A}$ de A par la condition : $x \in \tilde{A}$ si et seulement s'il existe une suite $x_n \in A$ convergeant vers x. On a toujours : $\tilde{A} \subset \bar{A}$; nous dirons que X a la *propriété* S, si pour tout $A \subset X$, l'on a $\tilde{A} = \bar{A}$.

Si dans un espace la S-adhérence n'est pas idempotente, l'espace n'a pas la propriété S, tel est le cas de l'espace $\mathcal{D}$ de M. Schwartz, mais il est possible de donner des exemples d'espaces vectoriels topologiques séparés qui n'ont pas la propriété S avec une S-adhérence idempotente.

Il est évident que tout espace vectoriel métrisable a la propriété S, mais la réciproque est fausse. Pour le prouver, nous avons pris une famille non dénombrable d'espaces vectoriels métrisables, nous avons formé l'espace-

produit P et nous avons considéré le sous-espace X de P dont les points ont toutes les composantes nulles, sauf un ensemble dénombrable. Nous avons démontré que X est un espace vectoriel séparé, non métrisable et ayant la propriété S. Nous avons pu démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit* X *un espace qui a la propriété* S. *Alors toute application différentiable de* X *dans un autre espace* Y *est continue.*

Si X *n'a pas la propriété* S, *alors, quel que soit l'espace* Y, *non réduit à un seul point, il est toujours possible de définir une application de* X *dans* Y *différentiable et non continue.*

Pour démontrer ce théorème, nous avons dû prouver que tout espace vectoriel topologique a la propriété suivante :

A. *Pour toute suite* x_n *convergente vers le vecteur nul, il existe une sous-suite* x_{n_m} *et une suite de nombres réels* λ_m, *avec* $\lim \lambda_m = \infty$ *telles que la suite* $\lambda_m . x_{n_m}$ *converge aussi vers le vecteur nul.*

Si nous considérons maintenant le cas des espaces $\mathcal{L}^*$ de Fréchet, non nécessairement topologiques au sens de Bourbaki, la propriété A peut ne pas être vraie. Nous l'avons démontré pour l'espace Q de M. Fréchet (5).

Nous avons pu démontrer pour les espaces $\mathcal{L}^*$ un théorème d'énoncé identique à celui du théorème antérieur en remplaçant la propriété S par la propriété A.

Entre les espaces $\mathcal{L}^*$ non topologiques au sens de Bourbaki et qui ont la propriété A, figure l'espace $\mathcal{D}$ de Schwartz si l'on définit sa structure comme une structure d'espace $\mathcal{L}^*$ par ses suites convergentes. On a alors le résultat assez curieux que, selon qu'on définit la structure de cet espace par ses suites convergentes ou par sa topologie au sens de Bourbaki, il est respectivement impossible ou possible de définir des applications de $\mathcal{D}$ dans un autre espace qui soient différentiables et non continues.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
(1) *J. Math. pures et appl.*, 16, 1937, p. 233-250.
(2) *J. Math. pures et appl.*, 21, 1942, p. 289-369.
(3) *Mathematicae Nothae*, 9, 1949, p. 29-51.
(4) *Portugalia Mathematica*, 19, 1960, p. 165-184.
(5) *Espaces abstraits*, p. 162.

(*Avenida Victoria-Edificio Excelsior, Caracas, Venezuela.*)

MÉCANIQUE. — *Considérations nouvelles sur le principe de la moindre action.* Note (*) de M. **Jean Mercier**, présentée par M. Henri Villat.

Le principe de la moindre action tel qu'on l'énonce habituellement suppose que les forces dérivent d'un potentiel et que la vitesse est donnée par le théorème des forces vives. Mais, remarquant que la vitesse dérive elle-même d'un potentiel, on propose une nouvelle définition : l'intégrale $\int_A^B \overrightarrow{mv}\, d\vec{s}$ mesurant alors la circulation du vecteur $\overrightarrow{mv}$ entre les points A et B. Il s'ensuit que l'*action* ne dépend pas du chemin suivi mais on montre alors que ce qui distingue le chemin réellement suivi par le mobile entre les points A et B de tout autre chemin, c'est qu'il est un chemin de temps minimal.

Le principe de la moindre action s'énonce ainsi : Dans l'hypothèse d'un champ de forces obéissant à un potentiel, l'intégrale $\int_A^B mv\, ds$ étendue au trajet *librement* suivi par un mobile est plus petite que pour tout autre trajet voisin, en admettant qu'à chaque instant la vitesse dérive de l'application du théorème des forces vives.

En écrivant d'ailleurs que la variation de l'intégrale est nulle en passant d'un trajet à l'autre, on retrouve les équations fondamentales de la dynamique.

Depuis 200 ans, ce principe a toujours intrigué physiciens et mathématiciens. Mais pourquoi compare-t-on ce qui se passe suivant un trajet *librement* suivi par le mobile avec ce qui se passe suivant un trajet virtuel possible mais *imposé*, je dis bien imposé puisqu'on suppose que le long de ce trajet la vitesse est toujours donnée par le théorème des forces vives ?

Or on a

$$(1)\qquad m\frac{dx'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x},\qquad m\frac{dy'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y}\qquad \text{et}\qquad m\frac{dz'}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

et, par suite,

$$m\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x'}{\partial y}\right) = m\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y'}{\partial x}\right) = -\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}.$$

Il y a donc un potentiel des vitesses et l'on pourra écrire

$$(2)\qquad mx' = \frac{\partial\theta}{\partial x},\qquad my' = \frac{\partial\theta}{\partial y},\qquad mz' = \frac{\partial\theta}{\partial z},$$

avec, comme équation de définition pour θ :

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 = 2m(h - U).$$

Si le mobile donc reste libre de son choix dans le trajet suivi, la vitesse le long d'un trajet quelconque n'est que la projection de la vitesse donnée

par le potentiel des vitesses. Ce n'est donc pas alors $\int_A^B mv\, ds$ qu'il faut considérer mais l'intégrale $\int_A^B \overrightarrow{mv}\, \overrightarrow{ds}$. Il s'agit dans ces conditions de la circulation du vecteur $\overrightarrow{mv}$, circulation qui est le pendant en quelque sorte de celle du vecteur $\overrightarrow{m\gamma}$, de telle sorte que l'*action* apparaît ainsi d'un intérêt aussi important que le *travail*.

Mais alors, le vecteur $\overrightarrow{mv}$ dérivant d'un potentiel, potentiel dépendant d'ailleurs des conditions initiales du mouvement, la circulation ne dépend pas du trajet suivi entre deux points donnés et il n'y a plus de minimum pour cette nouvelle action, telle que nous l'avons définie.

Darboux a montré, [conséquence des équations (2)], que les trajectoires naturelles étaient normales en chacun de leurs points à la surface $\theta = \text{Cte}$ passant par ce point et que pour ces trajectoires, l'action mise en jeu était égale à la variation de θ et qu'on avait

$$\int_A^B mv_n\, dn = \theta_B - \theta_A.$$

Les surfaces $\theta = \text{Cte}$ sont donc des surfaces d'équiaction.

Considérons maintenant deux surfaces d'équiaction voisines et normales à la trajectoire du mobile en deux points voisins. On peut les supposer parallèles dans le voisinage immédiat. Le long d'un trajet quelconque ds entre ces deux surfaces, la vitesse v_s est telle que $mv_s\, ds = d\theta$, d'où $v_s = d\theta / m\, ds$. Le temps pour le parcourir serait $ds/v_s = m\, ds^2/d\theta$. Le long de la normale il est de $m\, dn^2/d\theta$.

Conclusion. — Le chemin réellement suivi par le mobile correspond à un temps minimum. Or lorsqu'une courbe possède une propriété de minimum, chacun de ses éléments la possède aussi et inversement.

Autrement dit, pour aller *librement* d'un point A à un point B, le temps mis par le mobile est plus petit suivant la trajectoire réellement suivie à vitesse initiale donnée, que pour tout autre trajet voisin. Comme le travail effectué par les forces ne dépend lui aussi que de A et de B, les forces accomplissent ce travail dans le minimum de temps. Elles travaillent donc aussi vite que possible. Et cela en résumé distingue la trajectoire réelle d'un mobile, de toute autre trajectoire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul de la conductivité électrique et de la température d'un gaz faiblement ionisé.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

En appliquant les propriétés, démontrées dans une précédente Note, de l'opérateur de collision linéaire K pour une loi en $1/r^5$, on calcule la température et le tenseur de conductivité électrique des ions et des électrons; le champ électrique n'est pas nécessairement faible.

Considérons un gaz homogène faiblement ionisé, mélange de molécules, ions, électrons, de densités numériques et de fonctions de distribution des vitesses respectives N, n_i, n_e, F, f_i, f_e; n_e et n_i sont supposés du même ordre, et très petits devant N, de telle sorte que $n_i/N \sim n_e/N \ll 1$. Il en résulte que les effets des collisions entre particules chargées sont négligeables en regard de ceux des collisions molécules-particules chargées, ainsi que ces derniers en regard des collisions entre molécules. Les équations de Boltzmann-Maxwell du gaz sont alors

$$(1)\qquad \frac{\partial F}{\partial t} = J(F, F),$$

$$(2)\qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \left(\vec{\Gamma} + \vec{c} \times \vec{\Omega}\right) \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} = J(f, F).$$

f désigne f_e ou f_i indifféremment et m, e la masse et la charge d'un type non précisé de particules (électrons ou ions); m_1 est la masse d'une molécule. Le champ électrique $\vec{E}$ est constant ou alternatif ($\vec{E} = \vec{E}_0 \cos\omega t$) et le champ magnétique $\vec{H}$ constant uniforme; on pose $\vec{\Gamma} = (e/m)\vec{E}$, $\Omega = (e/m)\vec{H}$. F étant la solution stationnaire uniforme de (1), distribution maxwellienne à la température T :

$$F(\vec{c}) = N\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta_1 c^2}, \qquad \beta_1 = \frac{m_1}{2kT}, \qquad \beta = \frac{m}{2kT};$$

on pose $f(\vec{c}, t) = e^{-\beta c^2} \varphi(\vec{c}, t)$ et le second membre de (2) s'écrit

$$J(f, F) = N\left(\frac{\beta_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta c^2} \iint e^{\text{[illegible]}} (\varphi' - \varphi)\, \sigma\, dk\, dc_1 = e^{-\beta c^2} K\varphi,$$

avec les notations de [1], K étant multiplié par la constante $N(\beta_1/\pi)^{3/2}$. Pour connaître explicitement l'évolution du gaz au cours du temps il faut résoudre (2). Bayet, Delcroix, Denisse ont résolu, de façon approchée, ce problème [2], [3] en calculant les premiers termes du développement de f suivant les puissances croissantes de E_0, m/m_1 étant supposé petit. Les calculs étant explicités pour la loi en $1/r^5$, ils obtiennent le tenseur de conductivité électrique et la température des particules chargées. Les

résultats sont valables pour un champ électrique faible et pour m/m_1 petit (électrons). On peut, au contraire, si l'on consent à perdre de l'information en ne calculant que certaines grandeurs macroscopiques, en obtenir les expressions exactes sans hypothèses sur l'intensité du champ électrique ou sur m/m_1.

Supposons, en effet, que l'interaction molécules-particules chargées soit du type dipôle induit ([1]), la force étant proportionnelle à $1/r^5$. Nous avons, dans ce cas, obtenu la base propre de K et calculé son spectre ([5]). On a en particulier

$$(3) \qquad K_1 \equiv 0, \qquad K\vec{c} \equiv -\lambda_{10}\vec{c}, \qquad Kc^2 \equiv \frac{\lambda_{01}}{\beta}\left(\frac{3}{2} - \beta c^2\right);$$

$$(4) \qquad \lambda_{10} = 4\pi N \frac{m_1}{m+m_1}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\psi\,\sigma(\psi)\sin\psi\,d\psi > 0, \qquad \lambda_{01} = 2\frac{m}{m+m_1}\lambda_{10}.$$

Définissant la densité numérique, la vitesse moyenne, la température

$$n = \int f(\vec{c}, t)\,\underline{dc}, \qquad \vec{v}(t) = \frac{1}{n}\int f(\vec{c}, t)\,\vec{c}\,\underline{dc}, \qquad \Theta(t) = \frac{m}{3kn}\int f(\vec{c}, t)\,c^2\,\underline{dc},$$

on obtient, après multiplication de (2) par 1, $\vec{c}/n'$, $(m/3kn)\,c^2$, et intégration sur $\vec{c}$, compte tenu de (3)

$$\frac{dn}{dt} = 0, \qquad \frac{d\vec{v}}{dt} - \vec{\Gamma} - \vec{v}\times\vec{\Omega} = -\lambda_{10}\vec{v}, \qquad \frac{d\Theta}{dt} - \frac{2m}{3k}\vec{\Gamma}.\vec{v} = -\lambda_{01}(\Theta - T).$$

Ce système est fermé ([1]) et peut être résolu dès que T, $\vec{\Gamma}$, $\vec{\Omega}$ sont donnés. Les collisions avec les molécules se traduisent par la force de friction $-\lambda_{10}\vec{v}$ et par la perte d'énergie $-\lambda_{01}(\Theta - T)$, ξ, η, ζ étant les composantes de $\vec{v}$ dans un repère où celles de $\vec{\Omega}$ et $\vec{\Gamma}$ sont $(0, 0, \Omega)$ et $(0, \gamma\cos\omega t\sin\psi, \gamma\cos\omega t\cos\psi)$, $[\gamma = (e/m)\,E_0]$, on obtient

$$\xi(t) = \xi_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}\frac{\Omega E_0}{A}\sin\psi\{(\lambda_{10}^2 + \Omega^2 - \omega^2)\cos\omega t + 2\lambda_{10}\omega\sin\omega t\},$$

$$\eta(t) = \eta_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}\frac{E_0}{A}\sin\psi\{\lambda_{10}(\lambda_{10}^2 + \Omega^2 + \omega^2)\cos\omega t + \omega(\lambda \quad + \omega^2 - \Omega^2)\sin\omega t\},$$

$$\zeta(t) = \zeta_1 e^{-\lambda_{10}t} + \frac{e}{m}E_0(\lambda_{10}^2 + \omega^2)^{-1}\cos\psi(\lambda_{10}\cos\omega t + \omega\sin\omega t),$$

$$\Theta(t) = \Theta_1\cos 2\omega t + \Theta_2\sin 2\omega t + \Theta_3 e^{-\lambda_{01}t} + \Theta_\infty,$$

$$(5) \qquad \begin{cases} \Theta_\infty = T + \dfrac{1}{6}\dfrac{e^2}{m}\dfrac{E_0^2}{k}\dfrac{m+m_1}{m}\dfrac{1-\theta}{\lambda_{10}^2+\omega^2}, \\ \theta \;= \Omega^2\sin^2\psi\,\dfrac{\lambda_{10}^2 + \Omega^2 - 3\omega^2}{(\lambda_{10}^2+\omega^2+\Omega^2)^2 - 4\omega^2\Omega^2}, \\ A \;= (\lambda_{10}^2+\omega^2+\Omega^2)^2 - 4\omega^2\Omega^2. \end{cases}$$

ξ_1, η_1, ζ_1, Θ_3 sont des formes linéaires non homogènes des cosinus et sinus d'arguments Ωt, $2\omega t$, $(\omega \pm \Omega)t$ et Θ_1, Θ_2 des constantes proportionnelles à E_0^2. Lorsque $t \to \infty$, $\Theta(t)$ tend en moyenne vers Θ_8 et $\vec{v}$ vers $\vec{v}_\infty$.

Le courant électrique tend donc vers $ne\bar{v}_x$, d'où le tenseur de conductivité électrique complexe

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{pmatrix}, \qquad \sigma_{\parallel} = \dfrac{ne^2}{m}\,\dfrac{1}{\lambda_{l0} - i\omega}, \\ \sigma_{xx} = \dfrac{ne^2}{m}\,\dfrac{\lambda_{l0} - i\omega}{(\lambda_{l0} - i\omega)^2 + \Omega^2}, \qquad \sigma_{xy} = \dfrac{ne^2}{m}\,\dfrac{\Omega}{(\lambda_{l0} - i\omega)^2 + \Omega^2}. \end{array} \right.$$

Lorsque $m/m_1 \to 0$, $\lambda_{l0} \to \nu_1$, première fréquence de relaxation des gaz lorentziens parfaits, et (6) est l'expression obtenue en première approximation par Bayet, Delcroix, Denisse [(2), éq. (59), (60), (61)]. De même, le développement de (5) suivant les puissances de m/m_1 redonne la valeur de la température correspondant à leur deuxième approximation [(3), éq. (61)].

On a donc généralisé les résultats obtenus par ces auteurs en montrant que leurs formules sont encore valables lorsque le champ électrique est fort, et lorsque la masse des particules chargées est comparable à celle des molécules (ions), ν_1 étant simplement remplacé par λ_{l0}.

(*) Séance du 7 novembre 1960.
(1) T. Kihara, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 45.
(2) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 795; 16, 1955, p. 274.
(3) *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 923 et p. 1005.
(4) J.-L. Delcroix, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959, p. 10.
(5) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 854.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Le coefficient de transfert de masse ou de chaleur fluide-particule pour les systèmes multi-particulaires à distribution homogène.* Note (*) de MM. **Éli Ruckenstein** et **Florin Westfried**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit, à l'aide d'un modèle hydrodynamique simple, une relation (12) qui donne les valeurs du coefficient de transfert de masse ou de chaleur fluide-particule pour les systèmes multi particulaires à distribution homogène, pour des nombres Re < 1. Cette équation (12) est en bonne concordance avec les données expérimentales [3].

1. En couche fixe ou fluidisée le profil des vitesses et des températures au voisinage d'une sphère solide est influencé par la présence des particules voisines. Par conséquent le coefficient de transfert de masse ou de chaleur doit, en ce cas, dépendre d'une grandeur ayant le rôle de caractériser l'ensemble des particules. Une telle grandeur est la fraction de vides, ε. Il résulte donc, que le coefficient de transfert fluide-particule, pour le cas d'un ensemble de particules distribuées d'une façon homogène, peut être présenté sous la forme

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{k\,d}{\mathrm{D}} = \mathrm{F}(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}, \varepsilon) \equiv \mathrm{F}\left(\frac{u\,d}{\nu}, \frac{\nu}{\mathrm{D}}, \varepsilon\right), \qquad (1)$$

ou k est le coefficient de transfert de masse; d, le diamètre des particules solides; D, le coefficient de diffusion; u, la vitesse du fluide dans le tube libre et ν la viscosité cinématique.

Le but de la présente Note, est d'établir la forme de la fonction F, pour Re < 1. Notre calcul sera effectué à l'aide d'un modèle hydrodynamique, simple, utilisé par Happel [1] pour établir la perte de pression dans un fluide s'écoulant à travers un ensemble de particules. Happel considère que le champ de vitesses et de pressions au voisinage d'une sphère solide qui sédimente en même temps que tout l'ensemble des particules, peut être approximé, par la distribution de vitesse et de pression pour l'écoulement d'un fluide entre deux sphères concentriques. La sphère intérieure, de rayon égal au rayon des particules, constitue pour le fluide une frontière solide, en temps que la surface de la seconde sphère se comporte comme « surface libre ». Le rapport entre le volume compris entre les deux sphères et le volume d'une particule solide est égal à la fraction de vides, ε. Nous ne nous proposons pas d'argumenter la valeur (théorique) du modèle utilisé, chose d'ailleurs assez difficile, et que même Happel ne réalisa pas. En considérant toutefois l'excellente concordance entre les résultats obtenus, en utilisant ce modèle et les résultats expérimentaux concernant la perte de pression, il est plausible de supposer que le champ de vitesses obtenu (et qui n'a pas été calculé par Happel) à l'aide du modèle cité pourra approximer de façon satisfaisante la distri-

bution réelle de vitesses autour d'une sphère située dans un ensemble de particules. Il devient donc possible d'établir à l'aide de cette distribution l'expression du coefficient de transfert de masse (ou de chaleur) fluide-particule pour le cas d'une particule située dans un ensemble homogène.

2. A cette fin il reste donc à chercher une solution du système d'équations formé des équations de Navier-Stokes (où l'on néglige les forces d'inertie) et de l'équation de continuité pour un domaine compris entre deux sphères concentriques de rayons a et b. La frontière intérieure se comporte comme frontière solide; par conséquent pour $r = a$ les composantes radiale V_r et tangentielle V_θ de la vitesse du fluide sont données par les expressions

$$V_r = V\cos\theta, \qquad V_\theta = -V\sin\theta, \tag{2}$$

où V représente la vitesse de sédimentation. Pour la frontière extérieure ($r = b$) qui se comporte comme « surface libre » la vitesse radiale V_r et la tension tangentielle $p_{r\theta}$ sont nulles

$$V_r = 0, \qquad p_{r\theta} = \eta\left(\frac{\partial V_r}{r\,\partial\theta} + \frac{\partial V_\theta}{\partial r} - \frac{V_\theta}{r}\right) = 0. \tag{3}$$

η représente la viscosité dynamique.

Ces quatre conditions aux limites permettent de calculer les quatre constantes qui interviennent dans les expressions de V_r et V_θ :

$$V_r = \left(A + \frac{B}{10}r^2 - \frac{2C}{r^3} + \frac{D}{r}\right)\cos\theta, \tag{4}$$

$$V_\theta = -\left(A + \frac{B}{5}r^2 + \frac{C}{r^3} + \frac{D}{2r}\right)\sin\theta. \tag{5}$$

En notant $p \equiv a/b = (1 - \varepsilon)^{1/3}$, on obtient

$$A = \frac{-V(2\mu^6 + 3\mu)}{2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6}; \qquad B = \frac{10\,V\mu^3}{b^2(2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6)};$$

$$C = \frac{V a^3}{2(2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6)}; \qquad D = \frac{V a(2\mu^5 + 3)}{2 - 3\mu + 3\mu^5 - 2\mu^6}.$$

3. L'équation de transfert de masse peut être écrite sous la forme

$$v_r\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial c}{\partial\theta} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{6}$$

c étant la concentration molaire du composant qui diffuse et v_r et v_θ les composantes radiale et tangentielle de la vitesse du fluide par rapport au centre de la sphère. Si la couche limite de diffusion est assez mince par comparaison au rayon de la sphère solide a, on peut remplacer l'équation (6) par

$$v_r\frac{\partial c}{\partial y} + \frac{v_\theta}{a}\frac{\partial c}{\partial\theta} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \qquad (y \equiv r - a). \tag{6'}$$

De même v_r et v_θ peuvent être approximées par

$$(7)\qquad \begin{cases} v_r = -\mathrm{V} f(\mu)\left(\dfrac{y}{a}\right)^2 \cos\theta, \\ v_\theta = \quad \mathrm{V} f(\mu)\dfrac{y}{a}\sin\theta, \end{cases}$$

ou

$$(8)\qquad f(\mu) \equiv \frac{3(1-\mu^5)}{2-3\mu+3\mu^5-2\mu^6}.$$

Si l'épaisseur de la couche limite de diffusion est plus petite que $b - a$ on peut considérer que le transfert a lieu entre la sphère solide et un fluide infini dans lequel la distribution de vitesse est donnée par (7). Cela revient à utiliser en dehors de la condition aux limites $c = \mathrm{C}_i$ pour $y = 0$, la condition $c = \mathrm{C}$ pour $y = \infty$, C étant la concentration pour $r = b$ (considérée quasi constante). On remarque aisément que l'équation (6′) diffère de l'équation valable pour une seule sphère (²) par le facteur $\mathrm{V}f(\mu)$ au lieu de 3/2 V. Les conditions aux limites étant les mêmes il est donc possible d'obtenir une équation pour le nombre de Nusselt en remplaçant dans l'équation valable pour une seule sphère le facteur V par $2/3\ \mathrm{V}f(\mu)$. En tenant compte que pour une seule sphère si $\mathrm{Re} < 1$

$$(9)\qquad \mathrm{Nu} = 1{,}038\, \mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}},$$

il résulte que pour la sphère faisant partie d'un ensemble homogène on peut écrire

$$(10)\qquad \mathrm{Nu} = 0{,}904\, \mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}}\left(\frac{f(\mu)}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

On peut démontrer que l'équation (10) est valable si le nombre de Péclet est assez grand. Pour des valeurs suffisamment petites du nombre de Péclet le membre de gauche de l'équation (6) devient négligeable. Un calcul élémentaire conduit alors à

$$(11)\qquad \mathrm{Nu} = \frac{2}{1-\dfrac{a}{b}} = \frac{2}{1-(1-\varepsilon)^{\frac{1}{3}}}.$$

Pour des conditions intermédiaires on peut utiliser en première approximation

$$(12)\qquad \mathrm{Nu} = \frac{2}{1-(1-\varepsilon)^{\frac{1}{3}}} + 0{,}904\, \mathrm{Pe}^{\frac{1}{3}}\left(\frac{f(\mu)}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Notre équation est en bonne concordance avec les données expérimentales de Gaffney et Drew (³) pour des valeurs du nombre de Reynolds rapprochées de l'unité. Un exposé *in extenso* sera publié prochainement.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(¹) I. HAPPEL, *Am. Inst. Chem. Engrs J.*, 4, 1958, p. 197.
(²) G. A. AKSELRUD, *Jurnal Fiziceskoi Himii*, 27, 1953, p. 1445.
(³) B. J. GAFFNEY et T. B. DREW, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1120.

(*Institut polytechnique de Bucarest,
Institut d'Énergétique de l'Académie roumaine des Sciences.*)

ASTRONOMIE GALACTIQUE. — *Détection optique de l'hydrogène ionisé dans la direction du bulbe galactique.* Note * de MM. **Georges Courtès** et **Paul Cruvellier**, présentée par M. André Danjon.

Grâce à la transmission et au contraste élevés de la méthode interférentielle (²), une émission H_α et [N II] très complexe a été détectée dans les directions proches du centre galactique. La vitesse radiale d'une des composantes de cette émission (— 185 km/s), très proche des vitesses observées pour la radiation hertzienne de 21 cm rend très probable l'identification des nébulosités découvertes avec les régions centrales de la galaxie.

A l'occasion du Colloque international de Paris en 1959 (¹) nous avons signalé, dans une direction proche de celle du centre galactique, la présence d'une faible émission de la radiation H_α, ayant un effet Doppler-Fizeau exceptionnellement fort (135 km/s).

L'instrument, fixé sur l'un des équatoriaux de l'Observatoire Royal du Cap, utilisait un étalon interférentiel monté dans un système optique à grand rapport d'ouverture (réducteur focal F 0,95) (²), mais dont la distance focale équivalente n'était que de 15 cm. La durée de pose était de 2 h 30 mn sur plaques 103 *a*E Kodak avec une transparence atmosphérique excellente et l'avantage de la position zénithale du centre galactique.

Nous avons étudié les points les plus intenses de cette région de vitesse anormale au cours de l'été 1960 à l'aide du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Le dispositif était le même, mais complété d'un filtre interférentiel à haute transmission de 60 Å de bande passante qui limitait au maximum le domaine spectral : seules les raies H_α (6 563) et [N II] (6 584 et 6 548) étaient transmises.

Le champ utile était de 6′, le pouvoir séparateur 13 fois plus grand qu'au cours des premières observations. L'ordre d'interférence était choisi de telle façon que les anneaux de H_α soient nettement séparés du système superposé des anneaux du doublet de [N II].

Trois régions furent étudiées, nous les avons notées ainsi :

Région X :	$\alpha = 17^h 43^m,4$,	$\delta = -30°13'$,	(1950).
Région Y :	$\alpha = 17^h 43^m,7$,	$\delta = -30°56'$,	
Sagittaire :	$\alpha = 17^h 43^m,1$,	$\delta = -28°56'$.	

Notre but était de déterminer avec le plus de précision possible la forte vitesse radiale précédemment évaluée. Nous avons pour cela utilisé deux ordres d'interférence différents, l'interfrange habituel de 595 km/s laissant

une incertitude quant au sens, dans le cas d'un effet Doppler-Fizeau de plus de 100 km/s.

Clichés.	Ordre d'interférence.	Vitesse pour un interfrange (km/s).	Dispersion (A/mm).	Résolution.
A.	439	684	15	4 390
B.	760	395	15	7 600

L'étude des clichés A et B paraît montrer que la raie H_α se décompose dans cette région en deux composantes que nous appellerons H_αI (0, + 30 km/s) et H_α II (— 150, — 200 km/s) on a de même 6 584 — I et 6 584 — II.

Région X. — *Clichés A.* — Les clichés A montrent surtout une émission H_αI dont la vitesse radiale est proche de celle précédemment mesurée pour les nébuleuses E 13, E 15, E 16, *Stromlo* 131 ([1]), ([3]), mais on constate en quelques points de faibles fragments d'anneaux H_αII. Bien que l'estimation soit difficile à cause de la sous-exposition des clichés, les anneaux de 6 584 I paraissent à peu près aussi intenses que ceux de H_αI.

Clichés B. — Pris dans de meilleures conditions d'exposition (3 h au lieu de 75 mn) et avec une résolution double, ces clichés montrent H_α avec une structure très complexe que nous n'avions encore jamais constatée dans les régions d'émission étudiées jusqu'à ce jour ([2]). La radiation 6 584 II apparaît sur des étendues de quelques minutes d'arc et H_αII est présent sur presque tout le champ, mais H_αII aussi bien que 6 584 II sont élargies jusqu'au flou sur plus de la moitié du champ.

Dans les autres régions, ces raies conservent par endroit une finesse proche de la finesse instrumentale; elles montrent plusieurs composantes qui confirment la distinction H_αI et H_αII. Nous avons mesuré la vitesse radiale en 22 points d'un de ces clichés, la moyenne est $v_X = -188$ km/s.

Région Y. — La région Y est plus faible, les clichés B montrent une structure beaucoup plus simple où H_αII est nettement prédominant. La vitesse radiale a été mesurée en dix points donnant une moyenne de $v_Y = -183$ km/s.

Sagittaire A. — Nous avons constaté une émission H_αI vraisemblablement apparentée aux nébuleuses E 13, E 15, E 16 et un fragment d'anneau très faible qu'on peut attribuer à H_αII.

Il faut noter que ces clichés, et plus particulièrement le dernier, ont souffert d'un inévitable manque de temps de pose dû à leur forte déclinaison négative.

Si l'on compare ces résultats à ceux résumés par G. W. Rougoor et J. H. Oort ([4]) pour la raie de 21 cm de l'hydrogène neutre, on voit que les régions X et Y bien que situées en dehors du plan galactique $b = -0°,8$, $b = -1°,3$ (nouvelles coordonnées) correspondent à la limite des zones

explorées par le radiotélescope de Dwingeloo. Nous nous attendions à observer les régions d'hydrogène ionisé découvertes par Westerhout à l'extérieur du bras en expansion situés à 3 kpc du centre, on aurait obtenu dans ce cas une vitesse de — 50 km/s. L'émission H_2 observée, correspond plutôt à des régions ionisées de la masse d'hydrogène en expansion plus rapide, située derrière le bras 3 kpc. On sait qu'entre le noyau et ce bras 3 kpc, les observations radioastronomiques n'ont pas décelé l'hydrogène ionisé dont la présence est malgré tout possible comme le remarquent d'ailleurs G. W. Rougoor et J. H. Oort (4). On sait également que G. Münch (5) a récemment découvert dans la Nébuleuse d'Andromède des phénomènes d'émission s'étendant jusqu'à 600 pc du centre avec des vitesses d'expansion de l'ordre de 100 km/s. Dans M 33 nous avons aussi observé près du centre de fortes régions H II (6). Les régions ionisées près du noyau des spirales ne sont certainement pas exceptionnelles et il est probable, en dépit d'une absorption interstellaire particulièrement forte, que nos observations correspondent à des régions appartenant au bulbe galactique.

Ce résultat est d'autant plus vraisemblable que la détection d'une nébulosité monochromatique étendue dépend essentiellement du rapport d'ouverture et du contraste monochromatique de l'appareil utilisé (6).

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Courtès et P. Cruvellier, *Ann. Astrophys.*, 23, n° 3, 1960, p. 419.

(2) G. Courtès, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 115 à 217.

(3) A. W. Rodgers, C. T. Campbell et J. B. Whiteoak, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 121, n° 1, 1960, p. 103.

(4) G. W. Rougoor et J. H. Oort, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 46, n° 1, p. 1.

(5) G. Münch, *Astrophys. J.*, 131, n° 1, p. 250.

(6) G. Courtès et P. Cruvellier, *L'Astronomie* (sous presse).

(*Observatoire de Marseille.*)

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Étude des vitesses radiales du courant de la Grande Ourse.* Note (*) de Mme **Georgette Henry** et M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Danjon.

L'analyse des vitesses radiales des membres probables du courant de la Grande Ourse permet de déterminer la répartition des vitesses spatiales autour du centre du courant, en projection sur le plan galactique. Nous trouvons une distribution du type $k(L^2 - V^2)^n$ avec un exposant n mal déterminé compris entre 2 et 4.

1. Introduction. — Depuis sa découverte en 1869, le courant de la Grande Ourse a été l'objet de nombreux travaux. Il s'agit du phénomène suivant : dans le voisinage du Soleil, un grand nombre d'étoiles (de 200 à 400 suivant les auteurs) se meuvent avec des vitesses approximativement équipollentes. La vitesse commune est celle des cinq étoiles de la Grande Ourse.

Nous prenons comme point de départ la liste de 143 membres probables dressée par Miss Roman [1] et nous retenons pour chaque étoile seulement trois données :

longitude et latitude galactiques l et b;

vitesse radiale par rapport au centroïde local.

Nous analysons ce matériel par la méthode proposée par l'un de nous [2] et qui permet d'en déduire la répartition des vitesses spatiales V autour du centre du courant.

2. Mise en place. — Soient u, v, w, trois variables et $\varepsilon(u, v, w)$ la fonction définie par l'équation (1)

$$\varepsilon(u, v, w) = u \cos l \cos b + v \sin l \cos b + w \sin b - \rho. \qquad (1)$$

Calculons successivement :

u_0, v_0, w_0, valeurs de u, v, w, qui rendent minimale l'expression $\Sigma\varepsilon^2$ étendue aux 143 étoiles étudiées.

$\rho^* = \rho \text{ séc } b$ pour chaque étoile.

$R = \rho^* - (u_0 \cos l + v_0 \sin l) - w_0 \operatorname{tg} b$.

De l'équation (1) nous déduisons la relation (2) :

$$R = (u - u_0) \cos l + (v - v_0) \sin l + (w - w_0) \operatorname{tg} b - \varepsilon \text{ séc} b \qquad (2)$$

qu'on peut interpréter de deux façons différentes.

A. *Hypothèse du courant d'étoiles.* — Supposons que toutes les étoiles étudiées aient la même vitesse, dite « vitesse du courant »; et que ε diffère de zéro à cause des erreurs de mesure de la vitesse radiale. Alors u_0, v_0, w_0, est une estimation classique de la vitesse inconnue; et R cos b représente la différence vitesse radiale observée moins vitesse radiale calculée.

B. *Réduction à un problème plan.* — Prenons comme origine dans le plan galactique le point de vitesse u_0, v_0; et soient $x = u - u_0$, $y = v - v_0$

les coordonnées de la vitesse d'une étoile fictive M′ projection de l'étoile M sur le plan galactique. Soit R′ la vitesse radiale de cette étoile fictive par rapport au point u_0, v_0 :

$$R' = (u - u_0)\cos l + (v - v_0)\sin l,$$

donc

$$R = R' + E, \tag{3}$$

en posant

$$E = (w - w_0)\,\mathrm{tg}\,b - \varepsilon\,\mathrm{séc}\,b.$$

On peut considérer E comme une quantité aléatoire de moyenne nulle. On peut donc interpréter la quantité observable R comme la vitesse radiale de l'étoile fictive M′ et analyser la distribution (R, l) suivant la méthode rappelée dans l'introduction.

Soient : g_l (R) la densité de la distribution des vitesses radiales R des étoiles de longitude l, f (V) $dx\,dy$ la densité de la distribution des vitesses spatiales $V = \sqrt{x^2 + y^2}$, qui est supposée circulaire et

$$Q(a) = 2(\pi)\int_a^{\infty} f(V)\,V\,dV$$

la proportion des points de vitesse extérieurs au cercle de rayon a (arbitraire).

On forme

$$g(R) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} g_l(R)\,dl$$

et on calcule Q (a) par la formule

$$Q(a) = 2\int_0^{\infty} g\left(\sqrt{a^2 - v^2}\right)dv. \tag{4}$$

3. Résultats numériques. — *a. Coordonnées du centre du courant* (unité : km/s) :

$u_0 = +27,4$	à rapprocher du « Convergent » de Miss Roman :			$u_1 = +28,9$;
$v_0 = +\ 2,0$	»	»	»	$v_1 = +\ 1,0$;
$w_0 = -\ 4,2$	»	»	»	$w_1 = -\ 3,0$.

b. Distributions (ρ, l); (ρ séc b, l) et (R, l). — Le phénomène du courant se manifeste par une corrélation entre ρ et cos l; plus forte entre ρ séc b et cos l; très faible entre R et l.

c. Distribution g (R). — La méthode rappelée suppose que les étoiles sont réparties uniformément en longitude. C'est le cas pour le demi-plan $0° < l < 180°$. Nous sommes donc obligés de renoncer à l'information lacunaire fournie par les étoiles de longitude supérieure à 180°. Il reste un matériel de 101 étoiles pour lequel le tableau I donne la distribution g (R) observée et la distribution Q (a) calculée.

TABLEAU I.

R(km/s).	g(R).	a(km/s).	Q(a).	$\left[1-\left(\frac{a}{25}\right)^2\right]^4$.	$\left[1-\left(\frac{a}{30}\right)^2\right]^5$.
0.........	0,54	0	1,00	1,00	1,00
5.........	0,37	5	0,84	0,85	0,86
10.........	0,22	10	0,48	0,50	0,56
15.........	0,10	15	0,24	0,17	0,24
20.........	0,01	20	0,03	0,02	0,05
25.........	0,01	25	0	0	0,003
30.........	0	30	0	–	0

4. REPRÉSENTATION ANALYTIQUE DE Q (a). — Nous constatons qu'on peut représenter Q (a) par une formule du type

$$(5)\quad Q(a)=\left[1-\frac{a^2}{L^2}\right]^q,\quad \text{avec}\quad L=25,\quad q=4\quad \text{ou}\quad L=30,\quad q=5.$$

Examinons les conséquences d'une telle représentation :

A. Elle entraîne

$$(6)\qquad g(R)=k_0\left[1-\frac{R^2}{L^2}\right]^p,\qquad \text{avec}\quad p=q-\frac{1}{2},$$

donc conduit à un problème statistique : estimer les paramètres L et p, en tenant compte des erreurs de mesure sur R.

B. Elle entraîne d'autre part

$$(7)\qquad f(V)=k_1\left[1-\frac{V^2}{L^2}\right]^n,\qquad \text{avec}\quad n=q-1$$

or cette distribution convient théoriquement dans deux hypothèses extrêmes :

1° Supposons que le courant de la Grande Ourse soit un phénomène sans réalité physique, dû à la sélection artificielle des étoiles de vitesse V plus petite qu'une certaine limite L. On aurait alors pour f (V) une formule du type (7) avec $n = 0$ donc $q = 1$. La valeur observée de q est certainement supérieure à 1; cette analyse confirme la réalité physique du courant.

2° Supposons que le courant de la Grande Ourse soit dû à l'éparpillement par la rotation différentielle d'un système d'étoiles autrefois autonome, c'est-à-dire régi par les équations de Jeans et de Poisson. Pour un tel système, Fricke (3) a proposé une distribution f du type (7) avec $n = 5/2$, donc $q = 7/2$.

Cette hypothèse n'est pas contredite par la présente analyse.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) Miss ROMAN, *Astrophys. J.*, 110, 1949.

(2) F. NAHON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2688.

(3) FRICKE, *Astronomische Nachrichten*, 280, 1951.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

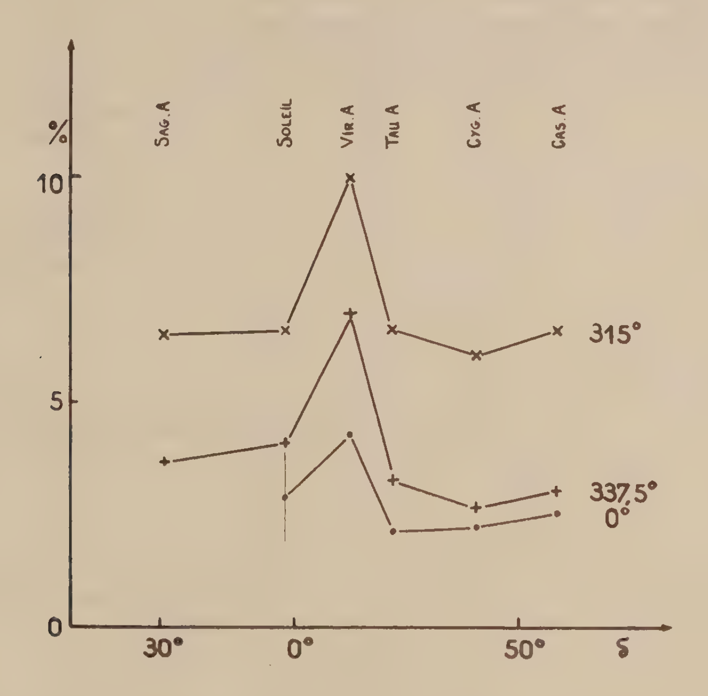
RADIOASTRONOMIE. — *Observations préliminaires de la polarisation des radiosources sur* 21 cm *de longueur d'onde.* Note (*) de MM. **Jean Barat**, **James Lequeux** et **Émile Le Roux**, présentée par M. André Danjon.

Des observations de la polarisation des principales radiosources ont été entreprises avec l'interféromètre à deux antennes à espacement variable de la Station de Radioastronomie de Nançay, qui fonctionne sur la longueur d'onde 21 cm, avec une bande passante de 5 Mc/s [1]. Au foyer de chaque miroir se trouve une antenne dipôle qui n'est, en principe, sensible qu'à la composante du champ électrique de l'onde incidente qui est parallèle à sa direction. Si l'on observe une radiosource avec les deux dipôles placés dans des directions perpendiculaires, seule la partie polarisée linéairement ou elliptiquement du rayonnement de la source donne lieu à des franges d'interférence, une onde non polarisée produisant sur les antennes deux composantes incohérentes. Le mélange des signaux provenant des deux antennes se fait dans un dispositif à corrélation [2].

En réalité, les imperfections des antennes (déformation de la surface réfléchissante, excentrement du dipôle, etc.) et les effets du sol donnent un phénomène parasite qui se traduit par le fait qu'une source non polarisée donne des franges avec des antennes croisées (*polarisation croisée*). L'amplitude et la phase de ces franges varient avec l'angle de position des antennes.

On peut tenir compte de ce phénomène en comparant les franges obtenues avec des antennes croisées sur des sources connues pour n'être pas polarisées et sur les sources où l'on soupçonne la possibilité d'une polarisation. Nos observations ont porté sur six radiosources pour une distance entre aériens de 30 m; nous avons donné aux antennes croisées trois orientations différentes, l'une d'elles occupant successivement l'angle de position 0°, 337°,5 et 315°. Nous avons placé les antennes perpendiculairement l'une à l'autre en recherchant par tâtonnements l'amplitude minimale des franges données par des sources intenses supposées non polarisées (le Soleil très calme et *Cassiopeia A*) : il est aisé de montrer que ce procédé n'introduit que des erreurs très faibles. Puis nous avons observé l'amplitude des franges données par les radiosources et calculé le rapport de cette amplitude à celle que donnent les mêmes sources en antennes parallèles. Ce rapport est indiqué en ordonnées sur la figure 1 pour les trois valeurs de l'angle de position, la déclinaison de la source étant portée en abscisses. L'erreur absolue probable sur les points expérimentaux, dont certains représentent la moyenne de plusieurs observations, est de l'ordre de ± 1 % pour *Virgo A* et ± 0,5 % pour les autres sources.

Cygnus A, *Cassiopeia A*, le Soleil (très calme à l'époque des mesures) et sans doute *Sagittarius A* ne doivent pas présenter de polarisation propre, et fournissent une évaluation de la polarisation croisée. *Taurus A* ne semble pas se comporter différemment. Si sa polarisation est linéaire, on peut affirmer qu'elle est notablement inférieure à 0,5 %, ce qui confirme et améliore une mesure antérieure de Westerhout faite sur une fréquence très voisine ([3]).



Par contre, les points relatifs à *Virgo A* se placent nettement en dessus de la courbe interpolée à partir des autres radiosources. Il est difficile de déduire de nos mesures les caractéristiques de sa polarisation, car nous n'avons pu mesurer le déphasage entre le système de franges donné par cette source en antennes croisées et celui que donnerait une source non polarisée, déphasage qui n'a aucune raison d'être nul. Mais nous pouvons indiquer une limite inférieure grossière du taux de polarisation en supposant que la polarisation est linéaire et que, seule, la source centrale étroite que nous avons découverte et assimilée au « jet » optique observé dans *Virgo A* ([4]) donne un rayonnement polarisé. Le taux de polarisation de cette source étroite serait alors supérieur ou égal à 3 % ± 1,5 %.

Nos mesures seront reprises ultérieurement avec un appareillage plus perfectionné, qui permettra en principe de connaître entièrement la polarisation. L'importance astrophysique de telles mesures réside principalement dans le fait qu'elles impliquent que le rayonnement de *Virgo A*

est bien dû à l'émission synchrotron, et que le champ magnétique à grande échelle dans cette source possède une direction privilégiée. Elles permettront aussi, par confrontation avec d'autres mesures effectuées sur des fréquences différentes, d'estimer l'effet Faraday dans l'espace intergalactique et dans les halos de *Virgo A* et de la Galaxie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Lequeux, E. Le Roux et M. Vinokur, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1.
(2) E. J. Blum, *Ann. Astrophys.*, 22, 1959, p. 140.
(3) G. Westerhout, *B. A. N.*, 12, n° 462, 1956, p. 309.
(4) F. Biraud, J. Lequeux et E. Le Roux, *The Observatory*, 80, 1960, p. 116.

(*Observatoire de Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Potentiel et champ d'un disque uniformément chargé; application au champ de fuite d'un aimant.* Note de MM. **Maurice Cotte** et **Roland Durier**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le potentiel V créé par un disque uniformément chargé, de rayon a, d'axe $z'z$, et le potentiel V′ créé par une répartition uniforme de charges sur un plan percé d'une ouverture circulaire de même rayon et de même axe sont liés par

$$V + V' = -\frac{\sigma |z|}{2\varepsilon_0} + \text{Cte}, \tag{1}$$

σ étant la densité de charge superficielle, et ε_0 la permittivité rationnalisée du vide.

Du potentiel V′ sur l'axe $z'z$, qui a pour valeur

$$V'(z) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\sqrt{1 + \frac{z^2}{a^2}} \tag{2}$$

lorsqu'on prend nulle la constante figurant dans (1), on déduit le potentiel V′ à une distance R quelconque de l'axe

$$V'(R, z) = \frac{1}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} V'(z + iR\sin\alpha)\, d\alpha. \tag{3}$$

Si nous faisons le changement de variable $\sin\alpha = u$, et si nous posons

$$V_0 = \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}, \tag{4}$$

il vient

$$V'(R, z) = -\frac{V_0}{\pi}\int_{-1}^{+1}\sqrt{\left[1 + \left(\frac{z + iRu}{a}\right)^2\right][1 - u^2]^{-1}}\, du. \tag{5}$$

Les formules (1) et (5) montrent la possibilité d'exprimer V (R, z) à l'aide d'intégrales elliptiques, ce que M. Émile Durand a réalisé par une autre méthode [1].

La formule (3) prend pour $z = 0$ l'expression particulièrement simple

$$V'(R, 0) = -\frac{V_0}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1 - \frac{R^2}{a^2}\sin^2\alpha}\, d\alpha. \tag{6}$$

Pour $R < a$, on reconnaît dans (6) l'intégrale elliptique complète de seconde espèce E (k), de module $k = R/a$. On a ainsi immédiatement

$$V(R, 0) = 2\frac{V_0}{\pi}E\left(\frac{R}{a}\right) \qquad (R < a). \tag{7}$$

Pour $R > a$, le radical devient imaginaire pur dès que

$$|\sin\alpha| > \frac{a}{R} = \sin\beta$$

et les contributions des intervalles d'intégration $\beta < \alpha < \pi/2$ et $-\beta > \alpha > -\pi/2$ se compensent. Le changement de variable

$$\sin u = \frac{a}{R}\sin\alpha$$

donne

$$V'(R, 0) = -2\frac{V_0}{\pi}\frac{a}{R}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{\cos^2 u\, du}{\sqrt{1-\frac{a^2}{R^2}\sin^2 u}}.$$

On en déduit en désignant par $K(a/R)$ l'intégrale elliptique complète de première espèce, de module $k = a/R$,

$$V(R, 0) = \frac{2V_0}{\pi}\frac{R}{a}\left[E\left(\frac{a}{R}\right) - \left(1-\frac{a^2}{R^2}\right)K\left(\frac{a}{R}\right)\right]. \tag{8}$$

2. Une expression approchée de $V(R, z)$ au voisinage du bord du disque s'obtient plus commodément à partir de la formule de E. Durand qui s'écrit

$$V(R, z) = \frac{V_0}{\pi a}\left[-\frac{\pi}{2}(1-\varepsilon')\varepsilon z + \frac{a^2-R^2}{r_1}K(k) + r_1 E(k) - \frac{z^2}{r_1}\frac{R-a}{R+a}\mathcal{J}_3(k, m)\right] \tag{9}$$

avec

$$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{pour } z < 0, \\ 0 & \text{» } z = 0, \\ 1 & \text{» } z > 0, \end{cases} \qquad \varepsilon' = \begin{cases} -1 & \text{pour } 0 < R < a, \\ 0 & \text{» } R = a, \\ 1 & \text{» } R > a; \end{cases} \tag{10}$$

$$r_1 = \sqrt{(R+a)^2+z^2}; \qquad k = \frac{2\sqrt{aR}}{r_1}; \qquad m = \frac{2\sqrt{aR}}{a+R}; \tag{11}$$

$K(k)$, $E(k)$ et $\mathcal{J}_3(k, m)$ sont les intégrales elliptiques complètes de première, seconde et troisième espèces, de module k,

$$\mathcal{J}_3(k, m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{d\varphi}{(1-m^2\sin^2\varphi)\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}. \tag{12}$$

Nous poserons

$$r_2 = \sqrt{(R-a)^2+z^2}, \qquad k' = \sqrt{1-k^2} = \frac{r_2}{r_1}; \tag{13}$$

$$\xi = \arcsin\frac{|z|}{r_2} \qquad \left(0 \leq \xi \leq \frac{\pi}{2}\right) \tag{14}$$

et nous utiliserons des développements de $E(k)$, $K(k)$, $\mathcal{J}_3(k, m)$ convenant aux valeurs de k et m voisines de l'unité. En nous reportant au formulaire de Byrd et Friedman [2], p. 228 et 300, nous exprimons $\mathcal{J}_3(k, m)$ au moyen de la fonction Λ_0 de Heuman.

$$\mathcal{J}_3(k, m) = \frac{\pi}{2}\frac{m\,\Lambda_0(\xi, k)}{\sqrt{(m^2-k^2)(1-m^2)}}.$$

Pour k voisin de 1 et $0 < \xi < \pi/2$, $\Lambda_0(\xi, k)$ admet le développement

$$\Lambda_0(\xi, k) = \frac{2}{\pi}\left\{E(k)\xi - \frac{k'^2}{4}[2K(k) - E(k)](\xi - \sin\xi\cos\xi) + \ldots\right\}.$$

On substitue dans (9) le développement ainsi obtenu pour $\mathcal{J}_3(k, m)$, ainsi que les développements classiques de E (k) et K (k). On fait en outre disparaître ε' en remplaçant ξ par

$$\xi' = \mathrm{Arctg}\frac{|z|}{R - a} \qquad (0 < \xi' < \pi) \tag{16}$$

et il vient

$$V = \frac{V_0}{\pi a}\left\{-|z|\xi' + r_1 + \frac{a^2 - R^2}{r_1}\log\frac{4r_1}{r_2} + \frac{1}{2}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\left(\log\frac{4r_1}{r_2}\right)\left(\frac{a^2 - R^2}{2r_1} + r_1 - |z|\sin\xi'\cos\xi'\right) + \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 M\right\} \tag{17}$$

où M représente une expression qui reste finie quand r_2/r_1 tend vers zéro.

3. Si nous désignons par Ω l'angle solide sous lequel on voit le disque du point P (R, z), la composante du champ électrique parallèle à $z'z$ est

$$E_z = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0}\Omega = \frac{V_0}{2\pi a}\Omega. \tag{18}$$

Or ([3])

$$\Omega = \pi\varepsilon(1 - \varepsilon') - \frac{2z}{r_1}K(k) + \frac{2z}{r_1}\frac{R - a}{R + a}\mathcal{J}_3(k, m).$$

Au voisinage du bord du disque, nous obtenons

$$E_z = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0}\left\{-\frac{z}{r_1}\log\frac{4r_1}{r_2} + \varepsilon\left[\xi' + \frac{1}{2}\sin\xi'\cos\xi'\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\left(\log\frac{4r_1}{r_2} - \frac{1}{2}\right)\right] + \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2\theta\right\}, \tag{19}$$

où θ représente une expression qui tend vers zéro en même temps que $(r_2/r_1)^2$.

Il est facile d'en déduire le champ créé dans le plan $z = 0$ par deux disques électrisés voisins, l'un d'abscisse $z = -d$ portant la densité σ, l'autre d'abscisse $z = d$ portant la densité $-\sigma$. Il suffit de faire, dans (19), $z = d$ et $\varepsilon = 1$ et de doubler la valeur de E_z obtenue.

4. En remplaçant ensuite ε_0 par $1/\mu_0$ et en considérant un aimant qui possède deux pièces polaires limitées par des cercles de rayon a, portant les densités de magnétisme $\pm\sigma$ et laissant entre elles l'entrefer constant et petit $2d$, on obtient l'induction dans le plan médian de l'entrefer au voisinage du bord des pièces polaires. L'approximation est plus simple et vraisemblablement meilleure que celle qui consiste à assimiler le champ de fuite de l'aimant à celui d'un condensateur plan.

([1]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 887.

([2]) P. F. BYRD et M. D. FRIEDMAN, *Handbook of elliptic Integrals for Engineers and Physicists, Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, 67, Springer 1954.

([3]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 78.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Échanges d'énergie dans les systèmes en voie de quantification.* Note (*) de MM. **Joao Andrade e Silva**, **Francis Fer**, **Philippe Leruste** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons essayé de dégager les relations générales qui gouvernent les phénomènes quantifiés, relations qui peuvent se résumer en ces deux propositions : *a.* la double hypothèse de la décomposition de Fourier et de la stationnarité faites sur un phénomène entraînent, s'il est ordonné qu'il est quantifié en fréquences, et s'il est aléatoire que les amplitudes des différentes fréquences sont sans corrélation; *b.* l'explication de la double propriété : quantification des fréquences et détermination relative des amplitudes, exige une théorie fondamentalement non linéaire.

Nous proposons maintenant une interprétation physique de ces deux propositions d'aspect mathématique, interprétation que nous n'affirmons pas pour exclusive bien qu'elle soit vraisemblable, et qui est d'ordre énergétique.

La stationnarité, dans un système physique, peut être envisagée de deux manières : ou bien comme une donnée *a priori*, dont l'explication est par suite superflue; ou bien au contraire comme l'aboutissement d'un régime antérieur transitoire, et dans ce cas on se doit d'étudier le processus qui mène d'un état initial au régime final stationnaire.

Nous attachant à ce deuxième point de vue, considérons un phénomène ordonné. Sa stationnarité implique la fixité de ses fréquences et des amplitudes relatives correspondantes, alors que, dans le régime transitoire, cette fixité était absente. On peut donc admettre que, dans le régime transitoire, il existait entre les différentes fréquences des interactions mutuelles qui en modifieraient constamment les amplitudes, et que ces interactions cessent — ou se font équilibre — dans le régime stationnaire. Du point de vue énergétique auquel nous nous plaçons, cela signifie que le système considéré est le siège *d'un échange d'énergies entre les différentes fréquences tant que dure le régime transitoire, et qu'on aboutit au régime stationnaire lorsque ces échanges sont parvenus à un équilibre de compensation.*

Nous ne nous prononçons pas ici sur la nature du support matériel de l'énergie afférente à telle ou telle fréquence, support dont la nature varie sans doute suivant les cas. Étant donné que la décomposition de Fourier permet toujours d'affecter une énergie à chaque fréquence, on peut parler d'échanges d'énergies entre fréquences, sans chercher plus loin pour l'instant.

L'examen du cas aléatoire après le cas ordonné nous permet de renforcer ce point de vue et de le préciser. Nous avons vu que, dans ce cas, la stationnarité implique la non-corrélation des fréquences, non-corrélation qui porte sur les propriétés d'ordre 2, ce qui confirme le point de vue énergétique auquel nous nous sommes placés. Dans l'état stationnaire, la loi aléatoire

qui gouverne chaque fréquence étant indépendante (au deuxième ordre) des autres fréquences, les échanges d'énergies ont donc lieu sans qu'il existe d'association privilégiée de fréquences (telle que celle qui se produirait si les échanges d'énergie avaient lieu par résonance). On peut admettre — sans que nous voulions présenter cette proposition comme une induction nécessaire — qu'il en était de même lors du régime transitoire. Cette absence de transmission privilégiée d'énergie entre fréquences nous conduit alors à admettre que les échanges ont lieu par l'intermédiaire d'un « milieu » totalement diffusant.

Que ce milieu soit un éther, un système corpusculaire, ou une manière de parler en attendant mieux, nous ne formulons pas d'hypothèse à ce sujet. L'essentiel consiste à utiliser, entre les fréquences qui évoluent vers l'état stationnaire ou y restent, un intermédiaire véhicule d'énergie.

Cette explication de la stationnarité par l'équilibre des échanges d'énergies permet-elle de rendre compte simultanément de la quantification des fréquences et de la détermination relative des amplitudes? Il est facile de montrer que oui, sur un exemple qui ne vise pas à décrire une réalité physique particulière, mais est donné à titre indicatif.

Considérons un ensemble d'oscillateurs à une dimension, de masses identiques qu'on pourra prendre pour unité. Supposons chaque oscillateur soumis à une force de rappel linéaire, dont la constante varie avec l'oscillateur; supposons, d'autre part, qu'aient lieu entre les oscillateurs les échanges d'énergie mentionnés plus haut. L'équation, valable pour l'oscillateur i :

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + h(\mathrm{E}_i)\frac{dx_i}{dt} + \omega_i^2 x_i^2 = 0, \qquad \text{où} \quad \mathrm{E}_i = \frac{1}{2}\left[\omega_i^2 x_i^2 + \left(\frac{dx^i}{dt}\right)^2\right],$$

concorde avec ces hypothèses. La donnée des ω_i résume la structure du système, structure d'où sort la quantification des fréquences; la fonction $h(\mathrm{E}_i)$ résume la loi des échanges d'énergies.

Une condition suffisante pour qu'il y ait stationnarité est que E_i soit un zéro de $h(\mathrm{E})$; il y a en outre stabilité si h est croissante au voisinage de E_i. On voit que, si $h(\mathrm{E})$ est une fonction monotone croissante admettant un zéro (donc un seul) E_0, la relation $\mathrm{E}_i = \mathrm{E}_0$ détermine l'amplitude A_i de la vibration i, puisqu'on a $\mathrm{E}_i = (1/2)\,\omega_i^2\,\mathrm{A}_i^2$, et la détermine en fonction de la fréquence $\omega_i/2\pi$.

On peut noter, sur ce type d'équation, le caractère fondamental de la non-linéarité puisqu'une telle équation permet de régir le régime transitoire aussi bien que le régime stationnaire auquel il aboutit.

(*) Séance du 14 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut H. Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équivalence entre le principe de Bayes, le principe de l'entropie croissante et le principe des ondes quantifiées retardées.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Le formalisme du Calcul des probabilités est de soi symétrique entre avenir et passé. Pour retrouver le fait expérimental que le temps porte les systèmes isolés vers leurs états plus probables (et ne les en tire pas) il faut séparément introduire le *principe de Bayes*, qui est une interdiction formelle de calculer « aveuglément » [1] en rétrodiction. Les coefficients de Bayes sont estimés *extrinsèquement* à la dynamique interne du problème en étude.

2. La même situation se retrouve en Mécanique statistique (classique ou quantique). Pour retrouver le fait expérimental de la croissance de l'entropie avec le temps, il faut et il suffit d'introduire séparément le principe d'exclusion de la rétrodiction aveugle, ou principe de Bayes. Cet argument s'apparente à celui de Loschmidt, mais il va plus directement au cœur du problème, portant explicitement sur le retournement de la flèche du temps et non pas seulement sur le retournement des vitesses [2].

3. Le théorème de J. von Neumann [3] relatif à l'irréversibilité du processus de mesure en Mécanique quantique appartient à la classe des « théorèmes H » en ce sens qu'il implique la croissance avec le temps de l'entropie (définie ici en termes quantiques). Les précédentes remarques s'appliquent strictement à ce théorème, dont l'énoncé le plus simple est le suivant :

Étant donné une transition $i \rightleftharpoons f$, soient φ_i et ψ_f les systèmes orthogonaux complets caractérisant l'état initial et l'état final, p_i et q_f les poids statistiques correspondants, P et Q les plus grands p et q. Le théorème stipule que $P \geqq Q$, ce qui est bien une loi de nivellement. Le point important est que *la démonstration postule essentiellement que les solutions retardées de l'équation d'ondes sont utilisées* (solutions définies par leurs conditions aux limites initiales, et non finales).

Ainsi, le théorème en question de J. von Neumann démontre une liaison biunivoque entre le principe de Bayes (ou le principe de l'entropie croissante) et le principe des ondes retardées [4]. Ce résultat a la même universalité que la Mécanique quantique. En termes de chocs de particules (comme en Mécanique statistique classique), il introduit le concept parallèle d'une diffusion d'ondes; le *principe* des ondes retardées (dif-fusion et non con-fusion en cohérence de phases) introduit une dissymétrie temporelle dans le processus du choc considéré de manière collective.

4. *Le principe de raison suffisante* est fréquemment invoqué par les auteurs classiques en Calcul des probabilités. Poincaré (5) notamment s'en sert pour écarter un exemple d'évolution anti-Carnot, et P. Lévy (6) en fait le ressort du « passage de la probabilité subjective à la probabilité objective ». Nous voulons indiquer ici que le principe de raison suffisante (tel qu'il est compris dans ce problème) contient exactement ce qu'on voulait démontrer.

Le principe de raison suffisante stipule que l'hétérogène ne peut pas sortir « sans raison » de l'homogène. Le Calcul des probabilités se propose de montrer que l'improbable ne peut pas sortir spontanément du plus probable. C'est le même énoncé sous deux formes différentes.

5. Par ailleurs, le principe de raison suffisante est la traduction subjective du *principe de causalité*. Il apparaît donc que le principe de causalité (comme le principe de raison suffisante) ne sont que d'autres noms du principe général de l'irréversibilité physique, irréversibilité dont le caractère est macroscopique.

Le phénomène élémentaire *individuel* est symétrique entre avenir et passé, et il ne saurait être question à son sujet de causalité *retardée* (7).

6. Quant à la nature du principe d'interdiction de la rétrodiction aveugle ou des ondes avancées, elle est du type extrinsèque d'une *condition aux limites*.

En résumé, la dissymétrie entre avenir et passé du Calcul des probabilités, de la Mécanique statistique, de la Théorie des ondes quantifiées, considérés comme théories physiques, résulte *entièrement* du *décret d'interdiction de la rétrodiction aveugle*.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) L'expression est de S. WATANABE, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 179.

(2) La relation de notre argument à celui de Loschmidt est analogue à celle entre les inversions du mouvement à la Wigner et à la Racah en Mécanique quantique.

(3) *Les fondements mathématiques de la Mécanique quantique*, Alcan, Paris, 1946, chap. V.

(4) Nous avons, mais moins clairement, indiqué cette relation in *Comptes rendus*, 243 1956, p. 1728.

(5) *La Science et l'Hypothèse*, chap. XI, III.

(6) *Calcul des probabilités*, Gauthier-Villars, Paris, 1925, 1re partie, chap. II, n° 10 et chap. III, n° 18.

(7) Ce serait une erreur que de vouloir rattacher la macro-irréversibilité à d'éventuelles « T-violations » dans certaines transitions, car la théorie statistique telle qu'elle existe, et implique la « T-invariance », est numériquement très bien vérifiée.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *A propos de l'interprétation des mesures par la clause de régularité.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'intérêt essentiel d'une série d'expériences — nous avons insisté maintes fois là-dessus — n'est pas de permettre la formulation de la loi Y (x) du phénomène Y en fonction d'un phénomène x : c'est seulement quand il s'agit d'un phénomène de théorie encore inconnue, sur lequel il faut avant tout posséder un document, que l'ambition du physicien ne va pas au delà d'un tel relevé. Normalement, la série des mesures y_i doit être exploitée en vue de la détermination d'un *résultat* physique apparaissant comme un caractère de la courbe Y (x), détermination à rendre aussi peu incertaine que possible malgré l'insécurité des mesures (par exemple, distance focale d'un système optique, considérée comme s'exprimant par une combinaison des coefficients de la relation homographique reliant les abscisses x et Y de l'objet et de son image). C'est dire quelle grave erreur de méthode constitue ordinairement la recherche d'une loi expérimentale par les moindres carrés.

Pourtant, si l'on est certain de posséder une expression analytique traduisant *fidèlement* les aspects fondamentaux du phénomène, la condition ainsi posée est tellement restrictive que ce sera à partir de cette expression, apparaissant alors comme très sûre, qu'on devra calculer les caractères de la courbe. Or, il existe une propriété, caractérisant avec cette rigueur une loi physique par rapport à tout autre type de loi : c'est la « régularité » présentée ([1]) comme liée à la simplicité de la distribution des signes dans le tableau de la différentiation successive des ordonnées d'abscisses équidistantes. On n'est assuré de détenir (sous une forme qui peut n'être pas la plus heureuse) la loi expérimentale aussi exacte que possible, que si l'on a pu retoucher les mesures par application du *principe de régularité*. Malheureusement cette application n'est satisfaisante que si elle porte sur un grand nombre de données, et elle ne serait alors possible qu'avec le secours d'une machine à calculer, relativement simple, mais qui n'existe pas.

Nous avons indiqué, dans un Ouvrage antérieur ([2]), des procédures imparfaites permettant d'aborder le problème dans le cas d'un très petit nombre de données. Mais le résultat, alors trop médiocre, ne justifie pas la complexité des opérations. Aux bords de l'intervalle expérimental, de toute manière, on ne peut avoir de précision, et il va de soi que, s'il y a très peu de données, on aura plus gravement à en souffrir.

Nous voudrions indiquer ici, le problème devant être traité avec détails dans une autre publication, qu'il est possible, dans le cas d'une fonction expérimentale décroissante, de chercher *méthodiquement*, lorsqu'on ne dispose que de peu de données, soit N, les retouches $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N$ à leur

apporter, pour que la clause de régularité soit satisfaite dans de bonnes conditions; retouches *a priori quelconques*, à cela près que la précision, connue, des mesures, indique une limite pour leur valeur absolue; elles conduisent à des inégalités.

L'idée est de remplacer $(N - 2)$ de ces inégalités par des égalités comportant des paramètres inconnus $\alpha_1, \ldots, \alpha_{N-2}$, dont l'intervention est de plus en plus *faible*, dont on connaît l'*allure*, et dont on détermine très vite l'*ordre de grandeur*. On arrive ainsi à exprimer tous les ε en fonction de deux d'entre eux, ε_j et ε_k, et les inégalités qui expriment la régularité permettent alors de calculer au mieux ces deux inconnues par un graphique $(\varepsilon_j, \varepsilon_k)$ à *deux* dimensions.

Formons le tableau des différences successives des données y_i, supposées d'abscisses équidistantes et désignons par $-h_1, +h_2, -h_3, \ldots$ (les h sont de signes quelconques) les éléments de la dernière ligne. Imaginons le tableau correspondant pour les ε, et soient de même $-\delta_1, +\delta_2, -\delta_3, \ldots$ les éléments de la dernière ligne. Les valeurs physiquement correctes Y_i sont les sommes $(y_i + \varepsilon_i)$, et les éléments de la dernière ligne du tableau relatif aux Y_i seraient $-\Delta_1, +\Delta_2, -\Delta_3, \ldots$, les Δ_i, sommes $(h_i + \delta_i)$, devant cette fois être tous *positifs*, en vertu de la clause de régularité. Leurs différences *secondes* devant être positives, il se peut qu'après avoir décru jusqu'à un certain minimum, ils finissent par croître.

Dans le cas de 8 mesures, comparons, par exemple, les expressions de Δ_6 et Δ_7 :

$$\Delta_6 = \varepsilon_2 - 6\,\varepsilon_3 + 15\,\varepsilon_4 - 20\,\varepsilon_5 + 15\,\varepsilon_6 + 6\,\varepsilon_7 + \varepsilon_8 + h_6,$$
$$\Delta_7 = \varepsilon_1 - 7\,\varepsilon_2 + 21\,\varepsilon_3 - 35\,\varepsilon_4 + 35\,\varepsilon_5 - 21\,\varepsilon_6 + 7\,\varepsilon_7 - \varepsilon_8 + h_7.$$

L'inconnue ε_5 y figure avec des coefficients élevés mais de signe *opposé*, de sorte qu'en écrivant le caractère positif de Δ_6 et de Δ_7 — après avoir rendu égaux à 140 les coefficients de ε_5 — on situe $140\,\varepsilon_5$ dans une fourchette *étroite* : en se mettant au centre on aurait une égalité approchée, qu'on rend *rigoureuse* en corrigeant par une certaine fraction θ de l'écart entre les extrêmes, écart de plus en plus petit quand augmente l'indice des ε. Les θ_i doivent varier de façon régulière.

En posant $\alpha_i = (1 - \theta_i)/(1 + \theta_i)$, on trouve $\Delta_{2n} = 2\,\alpha_{2n}\,\Delta_{2n-1}$, et $\Delta_{2n+1} = (2n + 1)\,\alpha_{2n+1}\,\Delta_{2n}/(n + 1)$. Dans le cas de 8 mesures, on prend ε_4 et ε_5 comme inconnues ε_j et ε_k. Les δ étant liés à ces inconnues par

$$\delta_1 + 3\,\delta_2 + 3\,\delta_3 + \delta_4 = \varepsilon_4 - \varepsilon_5,$$

et les Δ_i se trouvant liés à Δ_1 par les formules précédentes, on a Δ_1 par la relation

$$(1 + 6\,\alpha_2 + 9\,\alpha_2\alpha_3 + 6\,\alpha_2\alpha_3\alpha_4)\,\Delta_1 = h_1 + 3\,h_2 + 3\,h_3 + h_4 + \varepsilon_4 - \varepsilon_5.$$

Les autres ε_i s'exprimant par des formules connues au moyen des δ_l, on sait les relier aux Δ_l, et finalement, en exprimant la limitation des $|\varepsilon_i|$, on a des inégalités en ε_4 et ε_5 qu'on résout comme il a été dit.

Pratiquement, en exprimant la convexité des Δ_i, on trouve que les α_i partant de valeurs faibles, croissent constamment en atteignant, si i est assez grand, 0,5 et même un peu plus. Alors, donnant provisoirement aux autres α_i la même valeur, on voit quelle valeur approchée donner à α_2 pour que les inégalités auxquelles doivent satisfaire ε_4 et ε_5 ne soient pas impossibles. On étudie aussi comment varie le diagramme linéaire $(\varepsilon_4, \varepsilon_5)$ quand α_2 prend des valeurs voisines de celle-là. La progressivité régulière, nécessaire, des α_i, exigeant qu'on utilise des $\alpha_{i>2} \neq 0$, on en introduit en faisant varier méthodiquement la lenteur et la courbure de leur progression, et retouchant s'il y a lieu la valeur d'abord attribuée à α_2. On tend ainsi à placer le domaine permis à $(\varepsilon_4, \varepsilon_5)$ le plus au centre possible des limites fixées *a priori* par l'incertitude des mesures.

Cette procédure a été essayée avec succès. L'expression analytique de la loi se déduit du tableau des différences successives.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) *Publ. scient. et techn. Min. Air* (*P. S. T.*), nos N. T. 37, N. T. 46, N. T. 49.

(2) *Ibid.*, no N. T. 82.

PHYSIQUE DES VIBRATIONS. — *Faisceau d'ultrasons dans un guide d'ondes.* Note (*) de M. **François Canac**, présentée par M. Maurice Roy.

Les striogrammes d'un faisceau d'ultrasons se réfléchissant sur un miroir plan sont des séries de losanges jointifs dont les diagonales perpendiculaires et parallèles au miroir ont respectivement pour valeur $\lambda/\cos\alpha$ et $\lambda/\sin\alpha = \Delta$ (λ, longueur d'onde du faisceau incident et α angle d'incidence). Les losanges se déplacent parallèlement au miroir avec la vitesse $C/\sin\alpha$ (C, vitesse du son). On peut les immobiliser par strioscopie.

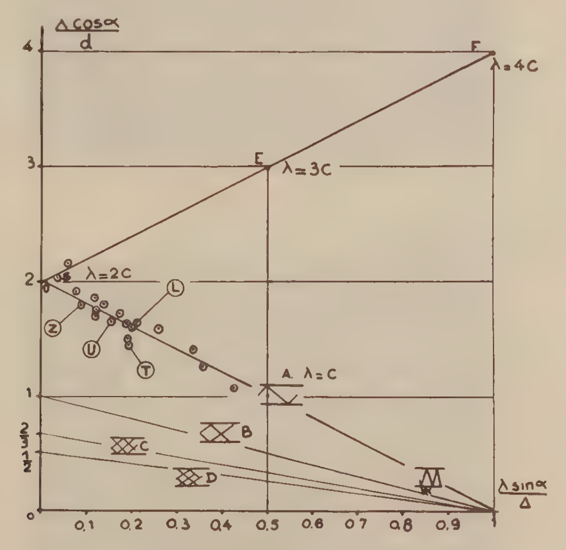


Fig. 1. — Répartition des losanges et des taches.

Disposons un deuxième miroir à une distance d de façon à former un guide d'ondes à une dimension. Soit $c = d/\cos\alpha$ le libre parcours du « rayon » ultrasonore entre les deux plateaux. Si celui-ci est plus grand que la longueur d'onde on observera suivant la valeur de leur rapport une ou plusieurs rangées de losanges emboîtées les unes dans les autres, et, dans le cas extrême des demi-losanges présentant la forme de « bâtons brisés ». Il est commode de faire intervenir les deux grandeurs $x = \lambda \sin\alpha/\Delta$ et $y = \lambda\cos\alpha/d$. La figure 1 B à titre d'exemple montre le lieu du point x, y (droite $x + y = 1$) quand $d = \lambda/\cos\alpha$ (une seule rangée de losanges).

La présente Note est relative au cas où la distance entre les plateaux diminuant, la longueur d'onde est supérieure au libre parcours. Supposons d'abord $c < \lambda < 2c$. La figure 2 permet de comprendre ce qui se passe. On a tracé la suite des triangles isocèles formés par le rayon sonore passant au bord A du plateau inférieur. Numérotons le sommet des triangles à partir

du premier ($n = 1, 2, \ldots$). Pour déterminer une suite de longueurs d'onde sur le trajet, joignons le point A à un des sommets, par exemple pour fixer les idées, au point 3 (*fig.* 2 *c*). Nous déterminons ainsi sur le rayon des points distants de $2c - (c/3)$ (ondes marquées en trait plein). Supposons que des points soient des nœuds de pression où le gradient est tel qu'un rayon lumineux perpendiculaire au plan de la figure soit dévié dans le sens de la marche. A mi-distance sont des nœuds (traits pointillés) où la déviation est en sens opposé. On constate alors sur la figure 2 *c* l'existence de six régions nodales consécutives où la déviation est en gros dans le même sens, suivies de six régions nodales où le phénomène est inversé. D'où, en strioscopie et

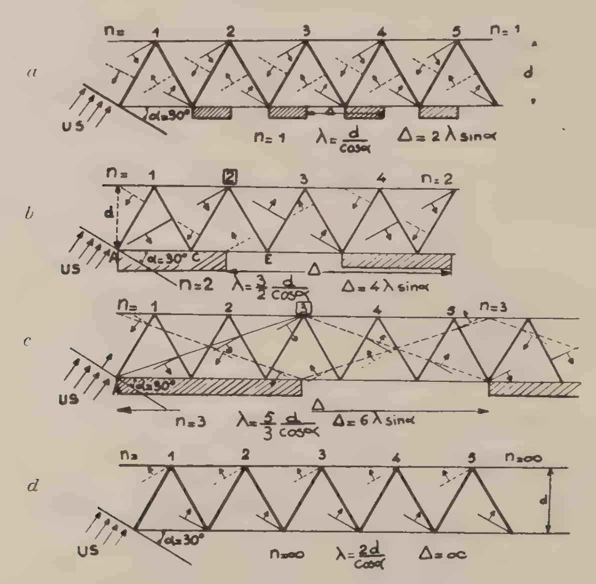


Fig. 2. — Formation des taches pour λ
compris entre une fois et deux fois le libre parcours moyen.

par observation stroboscopique, une bande noire suivie d'une bande blanche avec la périodicité $\Delta = 6\lambda \sin\alpha$. D'une façon générale en joignant A à un sommet de rang n, nous déterminerons une longueur d'onde : $= (2d/\cos\alpha) - (1/n)(d/\cos\alpha)$ et une série régulière de taches allongées de périodicité $\Delta = 2n\lambda \sin\alpha$. En éliminant n entre ces deux relations $\lambda \cos\alpha/d = (2 - 2\sin\alpha)/\Delta$. Avec les conventions précédentes, le point figuratif x, y est sur la droite $y = 2 - 2x$ (*fig.* 1 A). A titre d'exemple, les figures 4 et 5 montrent les striogrammes obtenus dans deux cas. La longueur de la bande noire est proportionnelle à $n = 1/2x$.

Les bandes se déplacent avec la vitesse $(2n\lambda \sin\alpha)/T = 2n C \sin\alpha$. Elle est deux fois plus grande que la vitesse de déplacement de l'onde initiale comptée parallèlement au miroir. On observe donc finalement :

1° à un instant donné une suite de régions larges présentant alternativement des gradients de pression en sens contraire. La longueur de ces régions est $\Delta/2 = (\lambda\, d \sin \alpha)/(2\, d - \lambda \cos \alpha)$;

2° en un point donné (la bande se déplaçant) un gradient de pression oscillant entre deux valeurs opposées à la fréquence $1/T$.

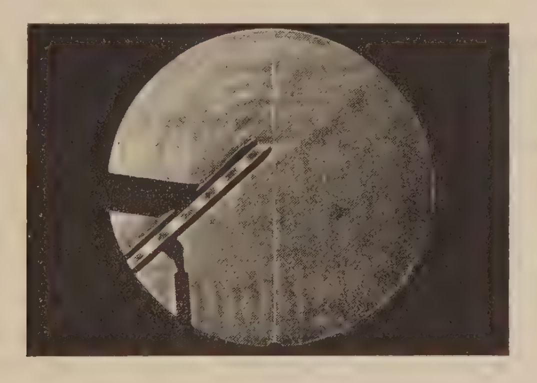


Fig. 3. — Striogramme. Point V.

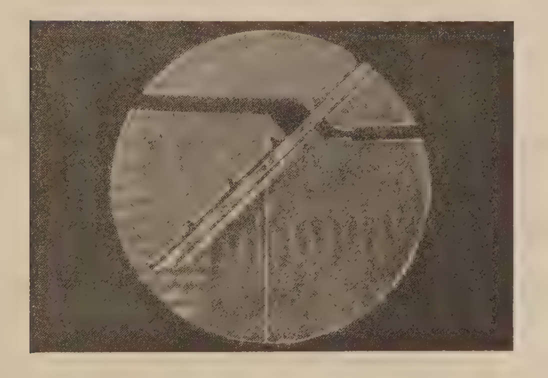


Fig. 4. — Striogramme. Point Z.

A la sortie, ce mouvement doit faire apparaître une fréquence égale à celle des ultrasons initiaux. En même temps la forme en créneau de l'oscillation peut faire apparaître des composantes aiguës.

Si la longueur d'onde est comprise entre 2 et 3 fois le libre parcours moyen on montrerait par un calcul analogue l'existence de taches allant cette fois en se rétrécissant quand λ croît, tandis que leur nombre augmente, la vitesse des déplacements restant égale à $2(n-1)\,C \sin \alpha$. Le point figuratif est alors sur la droite $y = 2 + 2x$ (*fig.* 1 E).

Mêmes remarques que précédemment pour ce qui se passe à la sortie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un convertisseur direct d'énergie thermique en énergie électrique.* Note de M. **Siegfried Klein**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit un certain nombre de nouvelles expériences faisant suite à celles exposées dans une Note précédente (1) relative à l'obtention d'un courant électrique continu à partir d'un jet de vapeur ionisé. Des résultats analogues ont été obtenus en utilisant des moyens d'ionisation quelconques (flamme, lumière ultraviolette, élément radioactif). La distribution spatiale des potentiels dans le gaz chaud par rapport aux électrodes a été mesurée.

Nous avons décrit précédemment un dispositif qui permet d'obtenir une séparation efficace des charges électriques positives et négatives au moyen d'un jet de vapeur ou de gaz ionisé traversant à une vitesse élevée plusieurs électrodes cylindriques.

Nous avons d'abord vérifié que cette séparation des charges électriques peut être réalisée également avec un jet de gaz dont l'ionisation est obtenue dans une flamme.

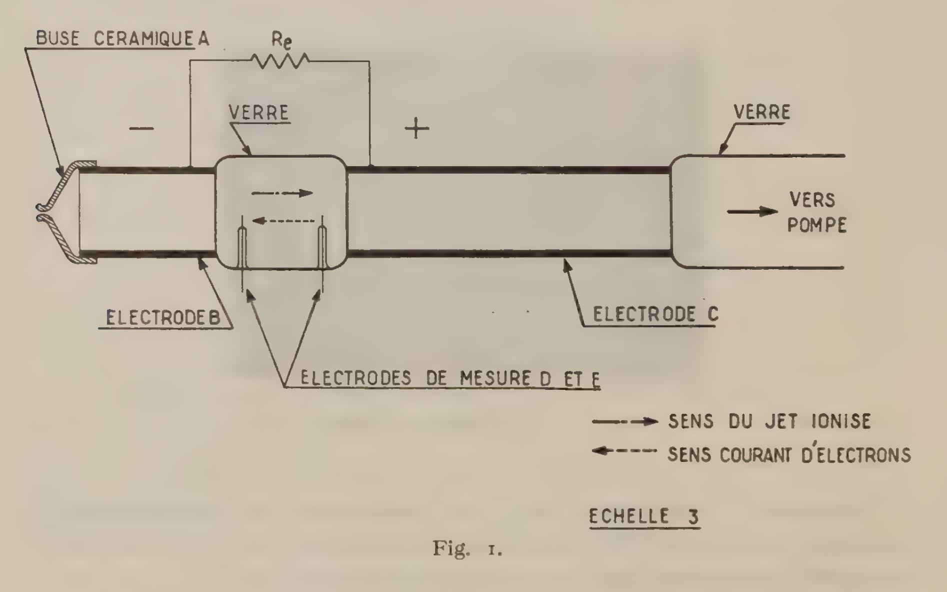


Fig. 1.

L'appareil est schématisé sur la figure 1. Il comporte une buse (*a*) en matière réfractaire, deux électrodes cylindriques (*b* et *c*), séparées par un manchon de verre (*d*) dans lequel sont insérées deux fines électrodes de mesure (*e* et *f*); l'appareil se termine par un manchon de verre (*g*). L'appareil est relié par ce manchon à une pompe à vide (non représentée).

Lorsque la pompe fonctionne, un vide partiel de l'ordre de 50 mm Hg s'établit dans le dispositif. L'air est, par conséquent, aspiré à travers la buse (*a*) et le jet d'air ainsi formé traverse le système à grande vitesse.

Si avant son entrée dans la buse, l'air est ionisé par un moyen quelconque (flamme d'un bec Bunsen ou d'allumette, source de lumière ultraviolette, rayonnement émis par une source radioactive), le jet gazeux obtenu donne naissance à une force électromotrice en traversant les électrodes (*b* et *c*), comme dans le dispositif décrit dans la Note précédente.

Cette force électromotrice est là encore de l'ordre de quelques volts. Le calcul montre que, compte tenu du taux d'ionisation, le courant observé est tel que pratiquement toutes les charges positives présentes sont collectées par la seconde électrode (*c*) si celle-ci est suffisamment longue. La valeur de cette force électromotrice, ainsi que l'intensité du courant électrique qu'on peut collecter sur les électrodes (*b* et *c*) :

1° augmentent avec le degré d'ionisation du jet gazeux;

2° sont en corrélation étroite avec la différence de température qu'on établit entre les deux électrodes.

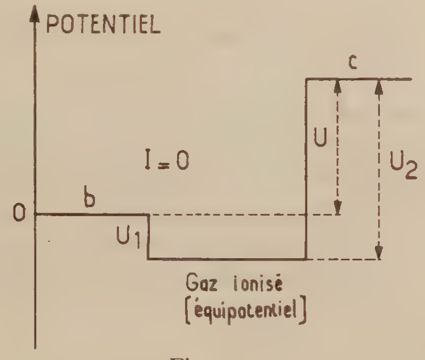


Fig. 2.

Nous tenons à insister tout particulièrement sur le rôle fondamental que semble jouer la température dans ce phénomène.

Des expériences récentes ont prouvé qu'on peut annuler le courant lorsque la première électrode est légèrement refroidie par rapport à la seconde.

Les relevés de potentiel électrique effectués avec des électrodes de mesure ont fourni les résultats indiqués sur les figures 2 et 3. La figure 2 représente le cas où les électrodes ne sont pas fermées sur un circuit extérieur. L'électrode *c* est positive par rapport à l'électrode *b*, mais le potentiel du gaz est négatif par rapport aux deux électrodes; le gaz lui-même est équipotentiel.

La figure 3 représente le cas où les électrodes sont fermées sur une résistance extérieure R_e. La résistance interne du gaz est R_i. Le potentiel varie d'une façon continue à l'intérieur du gaz dans l'espace entre les deux électrodes; comme dans le cas précédent, le gaz reste à un potentiel négatif par rapport à chacune des deux électrodes et la seconde électrode *c* reste positive par rapport à la première.

Il y aurait lieu de faire une correction pour tenir compte de la chute de potentiel entre gaz chaud et électrodes de mesure à l'intérieur de la couche de Debye; mais comme ces potentiels de contact, compte tenu des températures considérées des électrodes par rapport aux gaz chauds, ne peuvent excéder quelques centièmes de volt, cette correction nous a paru négligeable.

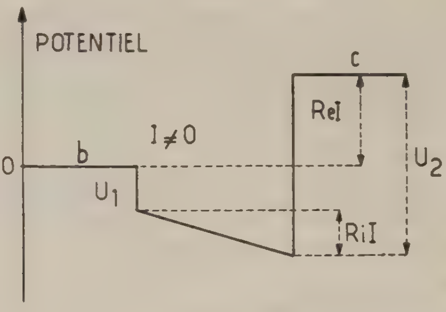


Fig. 3.

Ces expériences semblent mettre en évidence le fait suivant : lorsqu'un gradient de température est établi entre un gaz ionisé circulant à grande vitesse dans un conduit quelconque et la paroi de ce tube, il se produit une importante séparation de charges électriques à l'intérieur du gaz. Cette séparation de charges est mise en évidence si l'on dispose des électrodes collectrices dont les températures sont différentes dans le conduit.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Définition et mesure du champ moyen des atmosphériques de caractère impulsif* (1). Note (*) rectificative de M. **Fernand Carbenay**, présentée par M. Louis de Broglie.

Page 1757, 1re, 4e et 8e lignes à partir du bas, *au lieu de* ρ, *lire* 2ρ.
1re et 4e lignes à partir du bas, *au lieu de* $e^{-\alpha t}$, *lire* $t^p e^{-\alpha t}$.

Page 1758, 3e ligne, *au lieu de* ρ, *lire* 2ρ.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1756.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude des réactions produites par des ions moléculaires d'hydrogène traversant un gaz.* Note (*) de MM. **Joseph Guidini**, **René Belna**, **Georges Briffod** et **Claude Manus**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la section efficace de production des particules neutres et des particules chargées par passage d'ions H_2^+ de 45 keV dans l'hydrogène, ainsi que la diffusion des particules secondaires.

Cette Note a pour but de présenter quelques résultats préliminaires obtenus au cours de mesures de section efficace de dissociation des ions moléculaires d'hydrogène. Le passage de ces ions dans un gaz donne lieu aux réactions suivantes [1] :

(1) $H_2^+ \rightarrow H_1^0 + H_1^+$ .... σ_1

(2) $H_2^+ \rightarrow H_1^+ + H_1^+ + e$ .... σ_2

(3) $H_2^+ \rightarrow H_1^0 + H_1^0 - e$ .... σ_3

(4) $H_2^+ \rightarrow H_2^0 - e$ .... σ_4

Cette étude nous a permis d'observer et de mesurer la diffusion des particules formées et de celles qui n'ont pas subi de transformation. Ces mesures ont été faites pour une énergie des ions de 45 keV.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1. Un accélérateur produit des ions d'hydrogène d'une énergie réglable entre 10 et 60 keV. L'analyseur magnétique A_1 isole la composante H_2^+, dont l'intensité est réglée à 10^{-15} A au moyen des diaphragmes D_1, D_2, D_3, D_4 et de la lentille fortement convergente L. Les ions passent ensuite dans la chambre de collisions et donnent naissance à des particules secondaires conformément aux réactions ci-dessus. Les particules neutres provenant des réactions (1), (3) et (4) sont reçues sur le détecteur P_1. L'analyseur magnétique A_2 dirige les particules chargées sur le détecteur P_2 : chaque détecteur est composé d'un scintillateur d'iodure de césium activé au thallium suivi d'un photomultiplicateur.

La discrimination entre les divers signaux reçus sur les détecteurs et leur comptage peut s'effectuer de deux manières :

1° en comparant leur énergie au moyen d'un compteur à sélection d'amplitude [1];

2° en vérifiant la simultanéité de l'impact de certaines particules sur les détecteurs au moyen d'un compteur à coïncidences.

Méthode de mesure. — 1° Le champ magnétique d'analyse A_2 est réglé pour compter sur le détecteur P_1 le nombre N_0 de particules neutres provenant des réactions (1), (3) et (4) et sur le détecteur P_2 le nombre N_H de particules H_1^+ et de paires 2 H_1^+ provenant des réactions (1) et (2).

2° Ce même champ est ensuite réglé pour compter sur le détecteur P_2 le nombre N_{H_2} de particules H_2 non dissociées, et sur le détecteur P_1 le

nombre N_0 de particules neutres. Le temps de comptage dans ces deux opérations est déterminé en se servant du nombre de particules neutres comme référence. On détermine par ces mesures :

1° La section efficace de production des particules chargées $\sigma_1 + \sigma_2$.

2° La section efficace de production des particules neutres $\sigma_3 + \sigma_4$.

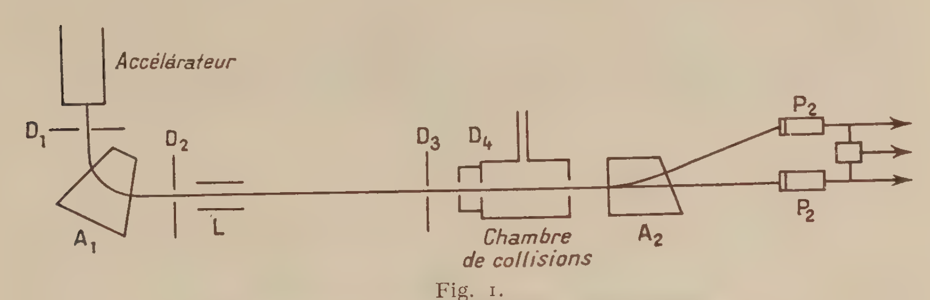


Fig. 1.



Fig. 2.

Pour des ions H_2^- d'énergie 45 keV entrant en collision avec des molécules d'hydrogène, nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 6.10^{-17}\ \text{cm}^2,$$

$$\sigma_3 + \sigma_4 = 3.10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Mesure de l'angle de diffusion. — De l'étude de la diffusion des produits de réaction on peut déduire de nombreuses indications importantes, en particulier la répartition spatiale des particules et la précision des mesures.

La méthode consiste à prendre des photographies de l'impact des particules sur les scintillateurs et à mesurer le noircissement obtenu au microphotomètre. La photographie ci-dessous montre les diverses taches obtenues en opérant avec des ions moléculaires H_2^+ passant dans de l'hydrogène moléculaire.

La tache n° 1 est due à l'impact des particules chargées H_1^+ et 2 H_1^+ provenant des réactions (1) et (2). La courbe n° 1 qui en résulte traduit la distribution de densité et montre que 90 % de ces particules ont été diffusées dans un cône d'angle au sommet inférieur à 0°,6.

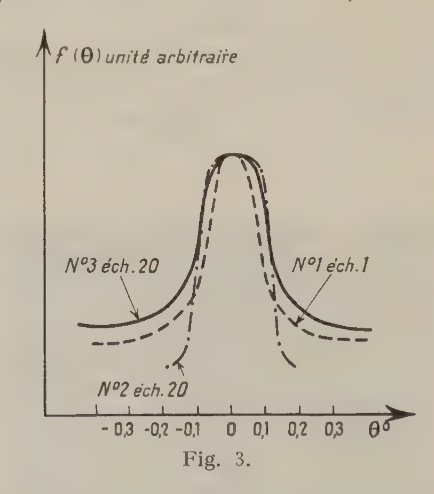


Fig. 3.

La tache n° 2 montre l'impact des particules H_2^+ n'ayant pas réagi. La netteté de bord souligne l'absence de fluctuation de leur angle d'émission; 80 % de ces particules se retrouvent dans une tache dont le diamètre est celui du faisceau. L'angle au sommet du cône de diffusion de la quasi totalité des particules est de 0°,1.

La tache n° 3 est due à l'impact des particules neutres H_1^0, 2 H_1^0 et H_2^0 provenant des réactions (1), (3) et (4). La réaction (4) en tant qu'échange de charge se fait avec une faible variation d'énergie, son angle de diffusion est donc petit et peut être comparé à celui des particules H_2^+. A partir de cette constatation on peut montrer que la principale contribution à la diffusion est due aux particules H_1^0 et 2 H_0^1. La courbe n° 3 indique que l'angle au sommet du cône de diffusion est de 0°,8 et que la diffusion des particules H_1^0 et des paires 2 H_1^0 est comparable à celle des particules H_1^+ et des paires 2 H_1^+.

(*) Séance du 17 octobre 1960.

(1) SWEETMAN, *Phys. Rev. Letters*, 3, n° 9, 1959, p. 425. P. M. STIER and C. F. BARNETT, *Phys. Rev.*, vol. 103, n° 4, 1956; N. V. FEDORENKO et all., *Soviet physics*, JETP, (9), vol. 36, n° 2, 1959.

(*Centre d'études nucléaires de Saclay,*
Service de Physique appliquée, Section d'Ionique générale.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence en phase vapeur et en solution étendue, cristallisée à 77° K de quelques aldéhydes et cétones aliphatiques.* Note (*) de Mme **Paule Longin**, transmise par M. Auguste Rousset.

Si l'on excepte le cas du formaldéhyde, les spectres de luminescence des aldéhydes et des cétones aliphatiques saturés, à l'état de vapeur et en solution cristallisée à 77° K, ne varient pratiquement pas quand les chaînes carbonées s'allongent. Ils sont donc spécifiques du groupement CO.

1. Les spectres d'absorption ultraviolette des aldhéhydes et des cétones aliphatiques présentent une bande située dans le proche ultraviolet dont la structure vibrationnelle, du côté des grandes fréquences, s'explique en première approximation, comme pour une molécule diatomique, à partir des fréquences du groupement CO à l'état électronique excité et à l'état normal. D'autre part, dans les spectres de vibration infrarouges et Raman des composés renfermant un groupement CO « extérieur », la fréquence de valence de ce vibrateur varie relativement peu. On peut donc espérer retrouver dans les spectres de luminescence les caractéristiques du groupement carbonyle tant du point de vue électronique que du point de vue vibrationnel.

C'est bien ce qu'on observe avec le formaldéhyde [1] dont la fluorescence se compose d'une dizaine de bandes fines. Par contre, le spectre de l'acétone [2] est constitué par une large bande continue dans laquelle la structure de vibration n'apparaît pas nettement. Les faibles luminescences des autres aldéhydes et cétones aliphatiques [3] ont été attribuées aux molécules de biacétyle qui se forment sous l'action du rayonnement ultraviolet [4].

L'étude des spectres d'absorption et d'émission du formaldéhyde montre que la fréquence de valence du groupement CO diminue fortement quand on passe de l'état électronique fondamental (1700 cm^{-1}) à l'état excité (1200 cm^{-1}); on en déduit que le passage à l'état excité s'accompagne d'un fort allongement de la liaison entre les atomes. En plaçant convenablement les paraboles de Morse correspondantes, F.J. Taboury a montré qu'on peut rendre compte des maximums d'absorption, à l'état condensé, du groupement CO assimilé à une molécule diatomique [5], [6].

2. Nous rapportons ici les résultats d'une étude des spectres de luminescence de quelques aldéhydes et cétones aliphatiques saturés.

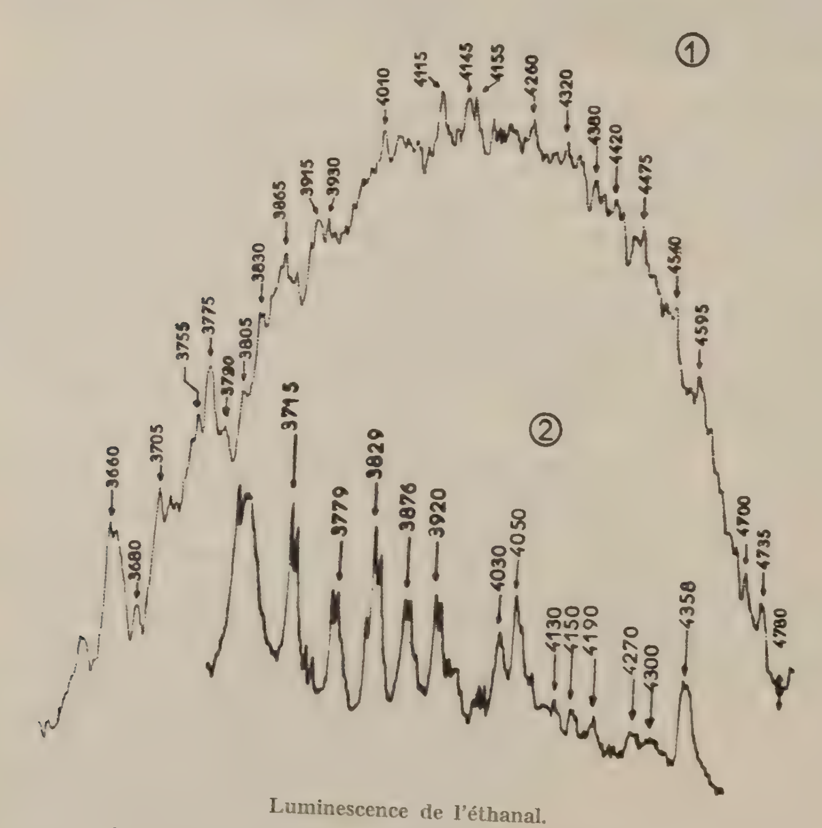
1° *Luminescence des vapeurs.* — Comme l'émission est toujours faible il faut utiliser un montage puissant (lampe SP 500 et spectrographe ouvert) et supprimer toute lumière parasite dans le domaine spectral de la luminescence (monochromateur et filtres optiques, tubes en croix).

Nous avons retrouvé le spectre bien structuré du formaldéhyde.

Pour toutes les cétones étudiées : acétone, diéthyl et éthylméthylcétone, cyclohexanone, -pentanone, -heptanone, nous observons une large bande

continue 3 450-5 000 Å) dont le maximum principal se situe vers 4 300 Å. Pour l'acétone seulement, on distingue du côté des grandes fréquences, des épaulements qui coïncident avec les bandes de grandes fréquences du formaldéhyde.

Les spectres des autres aldéhydes ressemblent à celui de l'acétone, mais la structure se précise quand on passe du butanal au propanal et surtout à l'éthanal (*figure*).



Luminescence de l'éthanal.
1, vapeur; 2, solution dans l'hexane cristallisée à 77° K.

2° *Luminescence des aldéhydes à 77° K.* — Les spectres de luminescence à basse température, dans un solvant vitreux, sont bien structurés dans le cas des aldéhydes et des cétones aromatiques fortement fluorescentes (7). L'emploi de solutions cristallisées dans les carbures paraffiniques affine la structure et augmente l'intensité des bandes si le solvant est convenablement choisi (8).

Nous avons étudié en solutions étendues, cristallisées à la température de l'azote liquide, la luminescence des aldéhydes précédemment examinés en vapeur. Pour ces quatre composés nous avons obtenu le même spectre;

sur la figure 1 nous avons reproduit l'enregistrement de celui obtenu avec l'éthanal en solution dans l'hexane-*n* :

— entre 3 700 et 4 000 Å on distingue nettement cinq bandes fortes et trois faibles, dont les maximums sont très aigus; sur les meilleurs clichés chaque bande se dédouble, probablement par effet de site, en deux composantes distantes de 7 Å;

— entre 4 000 et 4 500 Å l'émission est très faible et la structure mal définie.

3. A l'état de vapeur, l'enveloppe du spectre de luminescence reste la même qu'il s'agisse d'une cétone ou d'une aldéhyde et cela quelle que soit la longueur de la chaîne liée au CO (le formaldéhyde excepté); on peut donc interpréter cette émission comme une transition entre deux niveaux électroniques du groupement carbonyle.

La structure de vibration, pratiquement inexistante dans les spectres d'émission des cétones, apparaît plus nettement dans ceux des aldéhydes; avec ces derniers composés elle se précise quand la longueur de la chaîne carbonée diminue. La disparition de la structure s'expliquerait donc par l'augmentation du nombre des fréquences fondamentales et de leurs combinaisons.

Avec les solutions cristallisées, le spectre est moins étendu, mais les fréquences relatives aux aldéhydes à 77° K se retrouvent parmi les principales fréquences de l'éthanal en vapeur. On peut donc supposer que, dans les deux cas, l'émission se produit à partir du niveau $v' = 0$ de l'état excité; cette hypothèse est en bon accord avec la durée de vie relativement longue, 10^{-3} s, de l'état excité, probablement métastable.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Herzberg et K. Franz, *Z. Phys.*, 720, 1932, p. 76.

(2) G. W. Luckey, A. B. F. Duncan et W. A. Noyes, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 407.

(3) P. Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence*, Intersciences Publishers, New-York, 1949, p. 258.

(4) On a étudié également l'émission de vapeurs organiques sous l'effet de champs haute fréquence ou de chocs électroniques. Dans le cas de l'acétaldéhyde la plus grande partie de la luminescence est due aux produits de dissociation de la molécule.

(5) J.-P. Doucet, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1958.

(6) F.-J. Taboury, *J. Chim. Phys.*, 47, 1959, p. 740.

(7) V. L. Ermolaev, *Optique et Spectroscopie*, 1, 1956, p. 4.

(8) E. V. Shpolsky, *Optique et Spectroscopie*, 4, 1958, p. 620; E. V. Shpolsky et L. A. Klimova, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 23.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire, Falcuté des Sciences, Bordeaux.*)

RAYONS X. — *Obtention de profils intrinsèques de raies de diffraction des rayons X par réflexion et par transmission.* Note (*) de M. **André Authier**, présentée par M. Jean Wyart.

On utilise le phénomène de réfraction multiple des rayons X à travers un cristal parfait pour établir une corrélation pratiquement biunivoque entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde des rayons d'un pinceau. Ce pinceau est utilisé pour enregistrer des profils intrinsèques de raies de diffraction.

Les principales difficultés rencontrées lorsqu'on veut obtenir le profil intrinsèque d'une raie de diffraction proviennent de la largeur naturelle des raies d'émission des rayons X et de la divergence des faisceaux utilisés. Par profil *intrinsèque* nous entendons en effet la courbe de réflexion d'un faisceau électromagnétique rigoureusement parallèle et monochromatique; un tel faisceau idéal n'est pas réalisable en pratique. Le premier montage mis au point pour s'en rapprocher est celui du double spectrographe dans l'agencement (1, — 1); le profil observé est alors le produit de composition de deux courbes de même largeur :

$$\mathcal{R}_h = \frac{R_h \star R_h}{R_h \star 1}, \tag{1}$$

où R_h est le pouvoir réflecteur I/I_0 de chacun des deux cristaux. Une amélioration importante a été apportée par Renninger [1] avec le montage en triple spectrographe dans l'agencement (n, n, $\pm$ 1). Le faisceau issu du deuxième cristal est presque parallèle et sa composition spectrale correspond au domaine de réflexion de chacun des deux cristaux. Si n est élevé, ce domaine est sensiblement plus étroit que celui du troisième cristal. Le profil observé est alors le produit de composition de la courbe de réflexion du cristal par une courbe trois fois plus étroite par exemple, et il se rapproche davantage du profil intrinsèque.

Le montage que nous avons utilisé pour la mise en évidence de la double réfraction [2] nous permet de serrer de très près le profil intrinsèque et d'établir une corrélation beaucoup plus précise entre l'angle d'incidence et la longueur d'onde : le profil observé est le produit de composition de la courbe de réflexion par une courbe 40 fois plus étroite.

Le faisceau issu du foyer F du tube illumine un premier cristal C_1 de silicium, sans dislocation, de 2,78 mm d'épaisseur, le plan réflecteur (220) étant perpendiculaire à la face d'entrée du cristal (*fig.* 1). Supposons tout d'abord le rayonnement issu du tube rigoureusement monochromatique. Les rayons ayant subi le phénomène d'interférence sont étalés à la sortie du cristal en un pinceau de 1 mm de hauteur, chaque rayon correspondant à un angle d'incidence différent. Une fente *f* placée dans le pinceau permet par suite d'isoler des rayons ayant une incidence donnée. La relation

entre la position y de la fente par rapport au milieu du faisceau et l'écart $\Delta\theta$ entre l'angle d'incidence du rayon et l'incidence de Bragg θ_B est

$$y = -d \operatorname{tg}\theta_B \frac{\eta}{\sqrt{1+\eta^2}}, \tag{2}$$

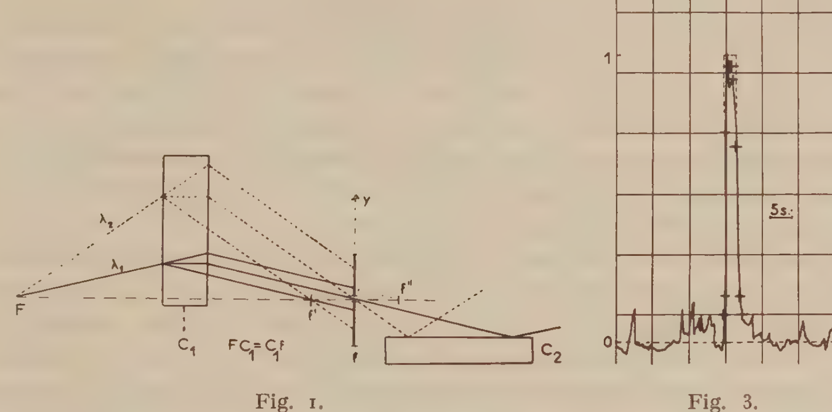


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 3. — Profil enregistré en valeur absolue du pouvoir réflecteur d'un cristal de silicium. Plan réflecteur : (220). Les croix indiquent les valeurs théoriques. En traits pointillés le domaine de réflexion totale pour un cristal sans absorption.

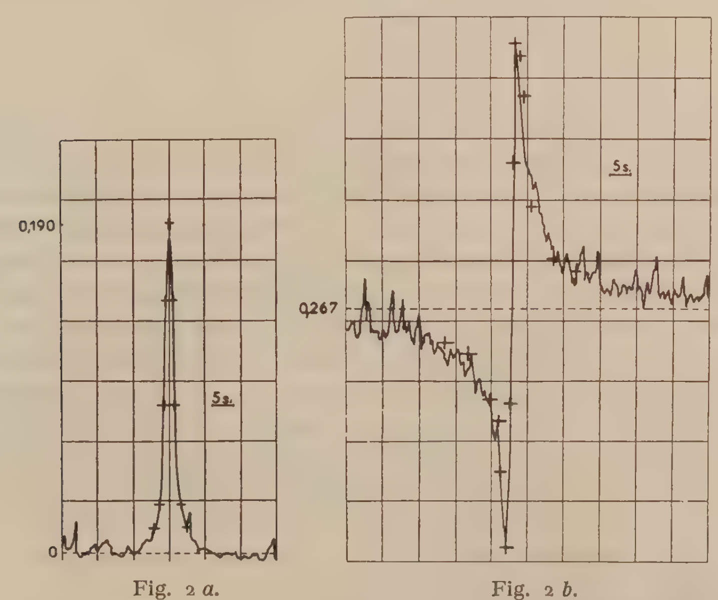


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Profils enregistrés, en valeur absolue, des pouvoirs réflecteurs R_0 et R_h à travers un cristal de silicium de 0,90 m d'épaisseur. Plan réflecteur / (220). Les croix indiquent les valeurs théoriques.

a. R ; *b*. R_0.

où d est l'épaisseur du cristal et η est proportionnel à $\Delta\theta$ ([2]). Si la fente est située au milieu du faisceau, elle permet d'isoler des rayons ayant l'incidence de Bragg avec une précision donnée par l'équation

$$\Delta y = d \operatorname{tg} \theta_B \frac{\Delta\eta}{(1-\eta^2)^{\frac{3}{2}}}. \tag{3}$$

En fait le rayonnement est polychromatique et, pour que la fente n'isole que *des rayons ayant frappé le premier cristal sous l'incidence de Bragg*, il faut et il suffit que la fente et le foyer soient à égale distance du cristal C_1. Nous avons ainsi établi dans le pinceau issu de f une corrélation entre la longueur d'onde et l'angle d'incidence de chaque rayon avec une précision donnée par l'équation (3). Dans nos expériences la dimension du foyer est de 0,02 mm et la largeur de la fente 0,03 mm. La précision angulaire correspondante est de 0,05 s.

Supposons maintenant que le pinceau ainsi isolé frappe un deuxième cristal C_2, en position de réflexion ou de transmission, et que les plans réticulaires des deux cristaux soient rigoureusement parallèles. Par suite de la position que nous avons donnée à la fente, les rayons du pinceau, qui ont chacun une longueur d'onde différente, satisfont *tous* à la condition de Bragg. Si le deuxième cristal tourne d'un angle $\Delta\theta$ autour de la normale au plan d'incidence, le pouvoir réflecteur R_h du deuxième cristal est le même pour chacun des rayons du pinceau et l'on a

$$R_h = \frac{I(\lambda_1)}{I_0(\lambda_1)} = \frac{I(\lambda_2)}{I_0(\lambda_2)} = \ldots = \frac{\int I(\lambda)\, d\lambda}{\int I_0(\lambda)\, d\lambda}. \tag{4}$$

Le profil enregistré est donc bien le profil intrinsèque, à la divergence de 0,05 s près du faisceau incident.

Nous avons vérifié (*fig.* 2 et 3) la précision de la corrélation que nous avons établie en enregistrant les courbes de réflexion des faisceaux *transmis* à travers un cristal de silicium de 0,90 mm d'épaisseur, sans dislocation, et la courbe de réflexion *sur* un cristal de silicium presque parfait. (3 000 dislocations/cm^2). Dans ce dernier cas la région du cristal éclairée par les rayons X avait une surface de $0{,}15 \times 2\ \text{mm}^2$ et n'était coupée en moyenne que par une seule dislocation. Les faces cristallines ont été polies soigneusement avec de l'alumine sur du feutre puis polies chimiquement 1 mn dans un mélange de 1 part FH 48 % et de 3 parts NO_3H 70 %. Le rayonnement utilisé est Mo K_α; le dispositif enregistreur a été décrit ailleurs ([3]).

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) M. Renninger, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 597.
([2]) A. Authier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2003.
([3]) A. Authier, *Acta Cryst.*, (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Champ de forces du milieu cristallin et matrice de Fourier des halogénures alcalins.* Note (*) de M. **Nino Boccara**, présentée par M. Jean Laval.

On donne une expression générale de la matrice de Fourier relative aux cristaux d'halogénures alcalins du type ClNa en considérant le champ de forces comme la somme d'un champ tensoriel et d'un champ coulombien.

L'énergie mutuelle de deux ions peut être résolue en trois composantes. La première suit la loi de Coulomb, la deuxième résulte de la pénétration des atmosphères électroniques des deux ions, et la troisième obéit à la loi de Van der Waals. Les interactions non coulombiennes seront prises en compte globalement dans un champ de forces dit « tensoriel » assujetti à la symétrie du milieu cristallin. Les forces de rappel de ce type décroissent rapidement avec la distance des deux ions. Au contraire, le champ coulombien d'un ion se fait sentir à plus longue distance.

La matrice de Fourier $\Gamma^{(1)}$ est donc la somme de deux matrices (2) : Γ_t correspondant à la partie tensorielle du champ et Γ_c correspondant à la partie coulombienne.

Les constantes de rappel qui se rapportent aux interactions entre les ions représentés sur la figure ont pour composantes tensorielles :

$$\begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} b & c & 0 \\ c & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \gamma & \delta & \delta \\ \delta & \gamma & \delta \\ \delta & \delta & \gamma \end{bmatrix}$$

Ion 0-ion 1. Ion 0-ion 2. Ion 0-ion 3.

Si l'on néglige les composantes tensorielles des constantes de rappel entre deux ions plus éloignés l'un de l'autre que les ions 0 et 3 il faut faire état de 10 coefficients :

2 coefficients pour les premiers voisins (α, β);

6 coefficients pour les deuxièmes voisins :

3 pour l'interaction cation-cation (a_M, b_M, c_M),

3 pour l'interaction anion-anion (a_X, b_X, c_X);

2 coefficients pour les troisièmes voisins (γ, δ).

Soient μ_M la masse du cation, μ_X la masse de l'anion, $\vec{S}$ le vecteur d'onde et d l'arête de la maille cubique du réseau cristallin.

Je poserai $\pi\vec{S}d = \vec{\sigma}$, de composantes $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$.

Les éléments de la matrice de Fourier Γ_t ont alors pour expression

$$\gamma_{t\,11}^{XX} = \frac{1}{\mu_X}\{-[2\alpha + 4\beta + 4a_X + 8b_X + 8\gamma] + 4b_X\cos\sigma_1\cos\sigma_2 + 4b_X\cos\sigma_1\cos\sigma_3 + 4a_X\cos\sigma_2\cos\sigma_3\},$$

$$\gamma_{l\,12}^{\,XX}=\gamma_{l\,21}^{\,XX}=-\frac{4}{\mu_X}c_X\sin\sigma_1\sin\sigma_2,$$

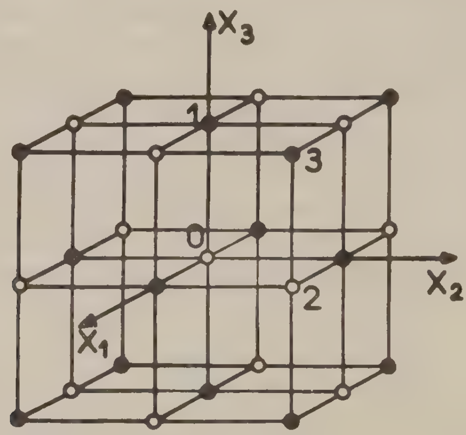
$$\gamma_{l\,11}^{\,XM}=\gamma_{l\,11}^{\,XM}=\frac{1}{\sqrt{\mu_X\mu_M}}\{2\alpha\cos\sigma_1+2\beta(\cos\sigma_2+\cos\sigma_3)$$

$$+8\gamma\cos\sigma_1\cos\sigma_2\cos\sigma_3\},$$

$$\gamma_{l\,12}^{\,XM}=\gamma_{l\,21}^{\,XM}=\gamma_{l\,12}^{\,MX}=\gamma_{l\,21}^{\,MX}=-\frac{8}{\sqrt{\mu_X\mu_M}}\gamma\sin\sigma_1\sin\sigma_2\cos\sigma_3,$$

les autres éléments étant obtenus par permutation circulaire.

Pour évaluer la composante coulombienne des forces de rappel des ions il est nécessaire de ne plus se limiter aux ions proches voisins mais de prendre en compte les interactions entre des ions séparés par des plus grandes distances.



Les éléments de la matrice de Fourier Γ_c ont été calculés par Kellermann (3). Il nous suffira de remplacer dans ses résultats la charge électrique de l'électron e par la charge effective de l'ion $e^\star$ qui conduit à la valeur correcte du dédoublement de la fréquence optique principale (4) ($e^\star < e$).

La matrice de Fourier que nous obtenons ainsi contient 11 paramètres : 10 pour la partie tensorielle et 1 pour la partie coulombienne. Pour calculer ces paramètres, nous ne connaissons que les valeurs de cinq grandeurs, les trois coefficients d'élasticité, la fréquence de la radiation infrarouge absorbée par le cristal, et le rapport ρ des fréquences des oscillations optiques longitudinales et transversales pilotées par des vecteurs d'onde infiniment petits. Nous devons donc faire certaines hypothèses afin de réduire à cinq le nombre des paramètres.

1° Nous supposerons que les forces sont centrales à partir des deuxièmes voisins, ce qui donne

$$b_M=c_M,\qquad b_X=c_X,\qquad a_X=a_M=0,$$
$$\gamma=\delta.$$

2° Nous supposerons que les interactions entre seconds voisins sont les mêmes qu'il s'agisse de deux anions ou de deux cations, ce qui donne

$$b_X = b_M = b.$$

Il reste alors seulement cinq paramètres α, β, b, γ et e^*.

Les quatre premiers sont déterminés à l'aide des équations obtenues à partir de l'expression des parties tensorielles des constantes élastiques et du carré de la pulsation d'absorption infrarouge. La solution de ces équations conduit aux résultats

$$\alpha = \frac{1}{4}\{dc_{t11} - 2dc_{t44} + \mu\omega_{0t}^2\},$$

$$\beta = \frac{1}{4}\{dc_{t44} - dc_{t12}\},$$

$$b = \frac{1}{8}\{dc_{t11} + dc_{t44} - dc_{t12} - \mu\omega_{0T}^2\},$$

$$\gamma = \frac{1}{16}\{2dc_{t12} - dc_{t11} + \mu\omega_{0t}^2\},$$

où μ est la masse réduite des deux ions.

Les parties tensorielles sont obtenues en retranchant les parties coulombiennes des valeurs expérimentales. Les parties coulombiennes sont données par les formules

$$c_{c11} = -20,48\frac{e^{*2}}{d^4} \quad (^3),$$

$$c_{c12} = 10,24\frac{e^{*2}}{d^4},$$

$$c_{c44} = 5,568\frac{e^{*2}}{d^4},$$

$$\omega_{0c}^2 = -\frac{4\pi}{3}\frac{e^{*2}}{v}\frac{1}{\mu} \quad (^4),$$

où v est le volume de la maille élémentaire. La charge effective est donnée en fonction du rapport ρ par l'expression

$$e^* = \nu_0\sqrt{\pi v\mu(\rho^2 - 1)} \quad (^4),$$

ν_0 est la fréquence d'absorption infrarouge.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 1 et 449.
(2) D. Cribier, *Ann. Phys.*, 13, (4), 1959, p. 333.
(3) E. W. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 238, 1940, p. 513.
(4) N. Boccara, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1485.

(Laboratoire de Physique théorique du Collège de France.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les volumes critiques et les dimensions moléculaires.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le modèle de cage le plus simple, pour une molécule à l'état fluide, est un cube de côté $a = (V/N)^{1/3}$ (V, volume molaire; N, nombre d'Avogadro).

Si l'on substitue à ce cube, un prisme droit à base carrée, dont les dimensions x et y sont la plus grande et la plus petite dimension de la molécule, le volume de cette cage est $\varphi_1 = x^2 y$ ou $\varphi_2 = y^2 x$ et le volume molaire correspondant : $V = \varphi N$.

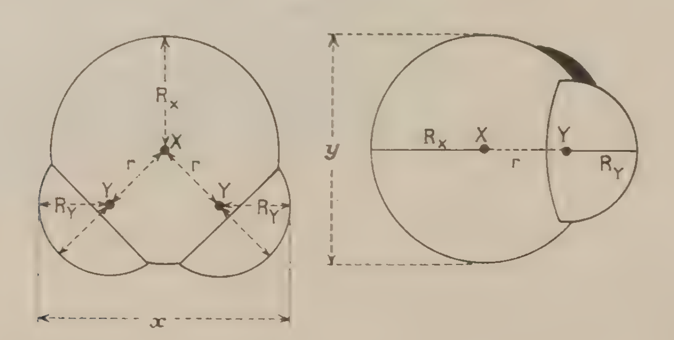
S'il s'agit de molécules simples mono, bi, triatomiques ou de molécules linéaires des séries homologues, le volume critique V_c est donné par la relation

$$V = n\varphi N.$$

où n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs 2, 2^2.

Nous appellerons φ la cage élémentaire et $\Phi = n\varphi$ la maille ou cage critique.

Les distances internucléaires sont représentées par r, les rayons de Van der Waals d'un atome X par R_X.



Nous avons choisi pour rayons de Van der Waals les valeurs adoptées par Pauling :

$R_N = 1,50$ Å, $R_O = 1,40$ Å, $R_C = 1,54$ Å, $R_H = 1,26$ Å, ...

Le tableau suivant montre que l'application de la règle précédente conduit à des résultats exacts à moins de 1/100e près.

L'étude des composés des séries homologues sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir conduit à des résultats aussi satisfaisants si l'on considère chaque maillon de la chaîne comme une molécule indépendante.

TABLEAU I.

Corps	Schémas moléculaires	r_{XY} (en Å)	R_X (en Å)	x (en Å)	y (en Å)	n	V_c calculé cm^3	V_c exp cm^3
SO_2	Y, X, Y (125); X	1,43	R_S 1,85 R_O 1,40	5,28	3,70	2	124,2	123 à 124,7
NO_2	O, N, O (140); N	1,18	R_N 1,50 R_O 1,40	5,02	3	2	90,7	90,7
H_2O	H, O, H (105); O	0,97	R_H 1,28 R_O 1,40	4,06	2,8	2	55,4	55,5
N_2O	N N O; N	N-N-O 2,31		5,21	3	2	98	97,8
NO	N O; N	1,14		4,04	3	2	58,9	58
CO_2	O C O; C	1,15	R_C 1,54	5,10	3,08	2	96,3	95,6
CS_2	S C S; S	1,54		6,78	3,70	2	204,8	204,8
CO	C; C O	1,13		3,08	4,07	4	92,8	90
O_2	O; O O	1,20		2,8	4	4	75,5	74,5
N_2	N; N N	1,09		3	4,09	4	88,8	88,5 à 90
H_2	H; H H	0,74	R_H=1,26	2,52	3,26	4	64,5	65

Enfin, si l'on applique cette règle au calcul du diamètre des atomes des gaz rares en prenant $n = 4$ pour He et $n = 2$ pour Ne, A, Kr et Xe, on trouve des valeurs très voisines de celles de Goldsmith et de celles que donne le calcul des distances minimales. (Ici $x = y$ et $n\varphi = nx^3$; $V = nx^3N$.)

TABLEAU II.

Corps.	Volume critique (cm^3).	n.	x (Å). Goldsmith.	Dist. min.	Calculé.
He	57,7-61,5	4	2,90	2,95	2,90-2,95
Ne	41,7-44,3	2	3,05	3,20	3,25
A	75,1	2	3,84	3,83	3,96
Kr	107-108	2	4,42	–	4,46
Xe	117,7	2	4,60	–	4,61

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(*Laboratoire de Physique, Collège scientifique de Limoges.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement d'une résine échangeuse d'anions vis-à-vis de divers acides.* Note (*) de Mlle **Françoise Lesquibe**, présentée par M. Georges Champetier.

Tracé des courbes exprimant les rétentions de divers acides par une résine (duolite A 40), en fonction des concentrations de leurs solutions. Application à l'étude des déplacements d'équilibre faisant intervenir un seul ou deux acides.

On définit habituellement la capacité de rétention d'une résine comme étant la rétention limite (exprimée en valences-grammes d'acide par litre de résine) obtenue en lavant longuement à l'eau distillée une résine préalablement saturée par une solution acide. Cette rétention limite est la même pour tous les acides.

En réalité, nous avons vérifié qu'il existait une capacité distincte de rétention pour chaque acide et chaque concentration de sa solution, capacité obtenue par saturation de la résine à l'aide de cette solution. Toutes ces rétentions sont supérieures ou au moins égales à la rétention limite. La saturation est caractérisée par une identité entre les éluats d'entrée et les éluats de sortie (mêmes concentrations et mêmes pH) : c'est un état d'équilibre. Chaque acide possède donc une courbe particulière de rétention en fonction des concentrations et l'on vérifie que ces courbes, qui ressemblent à des demi-paraboles, ont même sommet S situé sur l'axe des ordonnées et même axe horizontal d'ordonnée égale à la rétention limite.

Par cette méthode des saturations, longue mais précise, nous avons tracé point par point (*fig.* 1) les courbes de rétention d'un certain nombre d'acides témoin : nitrique, sulfurique, oxalique et tartrique. Pour les acides lactique et gluconique dont les courbes coïncident approximativement avec celle de l'acide nitrique, un seul point a été ainsi déterminé; les autres l'ont été par la méthode des équivalences décrite plus loin.

Si l'on prend les acides dans l'ordre des constantes d'ionisation K décroissantes, on constate que les courbes de rétention, d'abord très aplaties sur l'axe (acide nitrique), s'en écartent vers le haut, passent par un maximum (au voisinage de $K = 10^{-2}$) pour redescendre et venir sensiblement coïncider asymptotiquement, pour $K < 10^{-3,5}$, avec la courbe de rétention de l'acide nitrique.

On a utilisé dans les essais, effectués à 20°, 100 cm³ de duolite A 40 contenus dans un tube de diamètre 2,6 cm et de hauteur 20 cm. Sa rétention limite est d'environ 1,1 valences-grammes d'acide par litre. La solution aqueuse effluente a été fractionnée en volumes de 100 cm³, baptisés « éluats ». La vitesse d'écoulement a été réglée à raison d'un éluat par 30 mn. Les mesures de rétentions ont été précises et fidèles pour des concentrations comprises entre N/100 et N/2. En dessous de N/100 les erreurs relatives deviennent importantes. Au-dessus de N/2 les rétentions sont moins stables.

Voyons tout d'abord comment s'effectue *le changement d'équilibre dans le cas d'un seul acide* (A) dont la courbe de rétention est supposée connue.

Soit un premier équilibre de saturation caractérisé par le point A (a, r_a), de concentration a et de rétention r_a, a et r_a étant exprimées en valences-grammes d'acide par litre. Déplaçons (A) par une solution de concen-

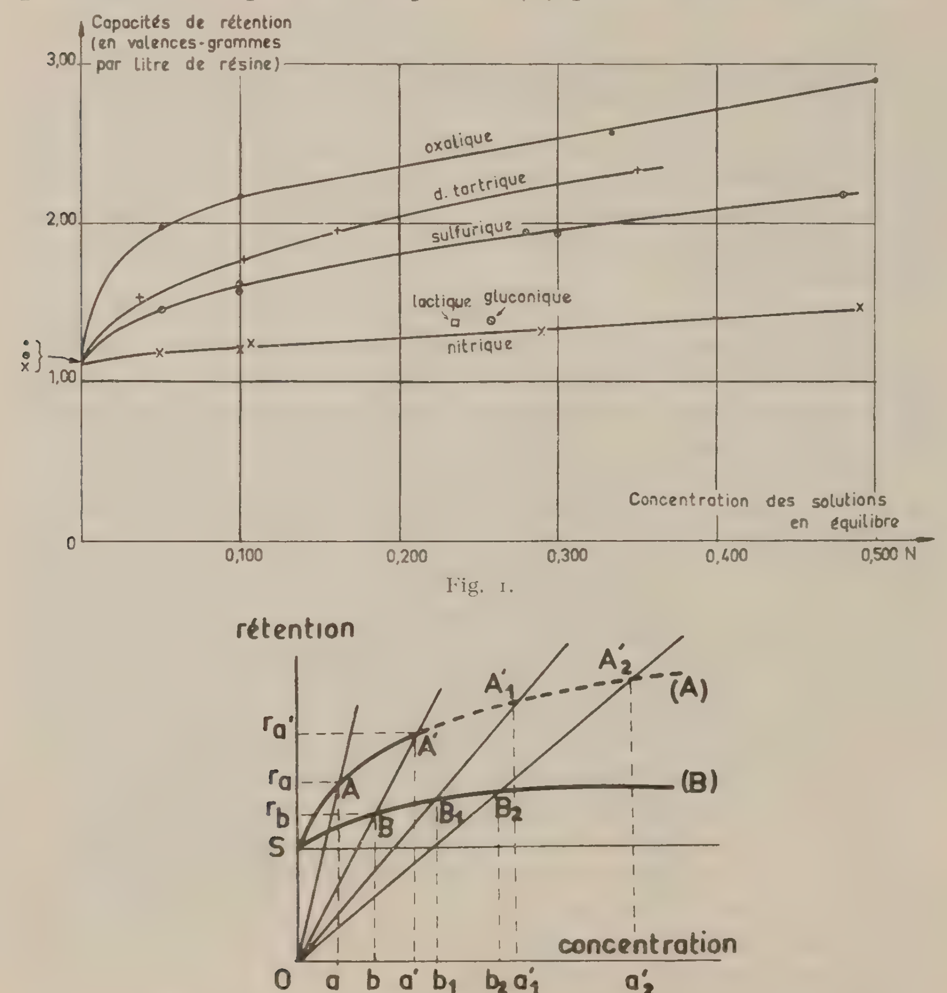


Fig. 1.

Fig. 2.

tration $a' \neq a$. (*fig.* 2). Les éluats sortent à des concentrations progressivement variables, depuis a jusqu'à a'. Un nouvel équilibre est alors atteint, caractérisé par le point A′ (a', $r_{a'}$). Pendant le changement d'équilibre la résine retient (ou élimine) au passage de chaque éluat la quantité d'acide correspondant à la différence des concentrations d'entrée et de sortie et cela, jusqu'à ce que la différence de rétention soit comblée. On vérifie expérimentalement que les éluats du changement d'équilibre ont retenu

ou abandonné au total le même nombre de valences-grammes acides que n éluats passant de la concentration initiale à la concentration finale, n étant égal à $(r_{a'} - r_a)/(a' - a)$.

Comment s'effectue *le passage d'un équilibre initial de saturation par un acide* (A), *caractérisé par le point* A (a, r_a), *à un équilibre final de saturation par un acide* (B), *caractérisé par le point* B (b, r_b)?

Supposons connues les courbes de rétention des acides (A) et (B); (B) étant plus fort que (A) (*fig.* 2). Dans tous les cas envisagés, on constate les faits suivants : l'acide le plus fort (B) chasse l'acide le plus faible (A); les éluats d'acide (A) sortent d'abord à la concentration a, puis atteignent rapidement une concentration a' définissant un état d'équilibre intermédiaire caractérisé par *le point* A' $(a', r_{a'})$ *qui se trouve sur le prolongement de la droite* OB; ici encore, $n = (r_{a'} - r_a)/(a' - a)$. Tout se passe comme si l'on avait introduit dans la résine une solution d'acide (A) de concentration a'. On est ramené ainsi au problème du changement d'équilibre dans le cas d'un seul acide (A). Les caractéristiques de l'équilibre intermédiaire A' ne dépendent en rien de celles de l'équilibre initial A, mais seulement de celles de l'équilibre final B. Le rapport $a'/b = r_{a'}/r_b$ est *le rapport d'équivalence* entre les saturations caractérisées par les points A' et B situés sur la droite OBA' dite d'équivalence.

On voit ainsi qu'*on peut construire géométriquement la courbe de rétention d'un acide déplacé lorsqu'on connaît la courbe de rétention de l'acide qui le déplace* (*Méthode des équivalences*).

Il suffit, en effet, de déplacer l'acide (A), préalablement introduit dans la résine, par l'acide (B) à des concentrations variables b_1, b_2, b_3, ..., de noter les concentrations des équilibres intermédiaires a'_1, a'_2, a'_3, ... des éluats de sortie de l'acide (A) et de construire géométriquement les points d'intersection A'_1, A'_2, A'_3, ..., des droites radiales OB_1, OB_2, OB_3, ... avec les parallèles à l'axe des ordonnées d'abscisses a'_1, a'_2, a'_3 (*fig.* 2). En joignant les différents points A'_1, A'_2, A'_3, ... on obtient la courbe de rétention de l'acide (A).

Un cas particulièrement intéressant se présente lorsque la résine n'a pas été préalablement saturée par l'acide (A) fixé : quand la saturation est atteinte par addition d'acide (B), (A) est récupéré immédiatement à la concentration a'.

Les faits observés mettent donc en relief la possibilité de pousser un acide hors de la résine à une concentration a', préalablement fixée, indépendante de la concentration a de la solution initiale, a' pouvant être supérieur à a, et cela par le seul choix de la concentration de l'acide pousseur.

Il convient de souligner l'analogie entre cette méthode et la technique d'analyse chromatographique par déplacement, mise au point par Tiselius.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRYOMÉTRIE. — *Étude cryométrique, en milieu salin fondu à haute température, de substances hydroxylées.* Note (*) de MM. **Lucien Déniélou**, **Georges Petit** et **Ali Seyyedi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude cryométrique des hydroxydes alcalins et alcalino-terreux dans le fluorure de sodium pur fondu, montre que l'ion $(OH)^-$ est stable, non clivé à 1273° K, lorsqu'il est en présence d'ions de métaux très positifs.

Le but de ce travail fut d'étudier à l'aide de la cryométrie à haute température les solutions d'ions hydroxyles $(OH)^-$ dont la stabilité thermique est bien connue puisque la soude et la potasse, générateurs de ces ions ne se déshydratent pas par chauffage à haute température.

OHNa : É 1 390° C; OHK : É 1 320° C.

La présence d'ions hydroxyles dans un sel fondu pouvait être considérée valablement comme sous-entendant la présence potentielle de l'eau, dont la formation aurait été réalisée par l'union de ces ions entre eux.

Nous avons donc procédé à l'étude cryométrique de solutions d'hydroxydes de sodium et de potassium dans le fluorure de sodium (F 998° C).

L'introduction de ces substances dans le sel fondu ne produit aucun dégagement gazeux. La dissolution est immédiate et calme.

La courbe cryométrique dans le diagramme de Raoult est pratiquement une horizontale. L'extrapolation donne une dépression thermique molaire limite correspondant à une particule pour la soude et à deux pour la potasse.

Ces résultats ne peuvent être interprétés directement, car nous pouvons admettre deux mécanismes possibles :

1° (*a*) $2\,Na(OH) \rightarrow OH_2 + O^{=} + 2\,Na^+$,

(*b*) $2\,Na(OH) \rightarrow 2\,(OH)^- + 2\,Na^+$.

(Soit deux particules étrangères au solvant dans ces deux cas.)

2° (*a*) $2\,K(OH) \rightarrow OH_2 + O^{=} + 2\,K^+$,

(*b*) $2\,K(OH) \rightarrow 2\,(OH)^- + 2\,K^+$.

(Soit quatre particules étrangères au solvant dans ces deux cas.)

Dans le premier cas [réactions (*a*)] l'eau serait soluble à l'état de molécules entières, dans le second cas [réactions (*b*)], seuls seraient stables les ions $(OH)^-$.

Pour discriminer ces deux mécanismes possibles (*a*) et (*b*) il nous fallait produire de l'eau en quantité connue, extemporanément au sein du sel fondu.

Nous avons alors pensé que si les ions $(OH)^-$ éventuels ne se réunissaient pas par suite de leur charge, il n'en serait pas de même si nous ajoutions un ion métallique avide d'ion oxygène pour donner en milieu sel fondu un

hydroxyde instable dans ces conditions de milieu; parce qu'immédiatement déshydratable par départ d'eau entre deux hydroxyles *neutres*.

L'ion métallique devant ainsi jouer le rôle de « catalyseur de décharge ionique ».

L'ion titane fut choisi parce qu'il remplit ces conditions : on sait en effet que TiO_2 n'est pas coupé ni dans FNa à 998° C ([1]), ni dans la cryolithe ([2]) à la même température.

L'addition d'ion titane étant pratiquement réalisée par l'apport de fluotitanate alcalin au milieu. Ce sel donnant des ions titane à cette température ([4]).

Une introduction très rapide, et profonde, de ce fluotitanate dans une solution d'hydroxyde de sodium dans FNa *fondu, produit une vive effervescence révélant le départ d'une substance volatile non soluble dans le bain.*

L'addition du mélange de quatre molécules de soude et d'un ion Ti^{++++} produit dans FNa pur une dépression thermique molaire limite correspondant à une particule après qu'on eut noté cette vive effervescence.

Parmi toutes les possibilités nous avions théoriquement à envisager :

a. union des ions hydroxyles et des ions métalliques, pour donner un hydroxyde non coupé;

b. union des hydroxyles de cet hydroxyde avec formation d'eau soluble ionisée ou non ionisée;

c. union avec formation d'un oxyde non coupé, et d'eau suivie de son élimination immédiate.

Seule la dernière éventualité rend compte du résultat cryométrique et du départ d'une substance volatile.

Cela signifie donc que l'eau naissante s'élimine totalement du milieu. Nous devons donc rejeter les réactions (*a*) de 1° et de 2° et ne retenir que les réactions (*b*).

Ainsi nous détections un *ion* « hydroxyle stable », *non coupé* en milieu igné électrolyte fort à 1 000° C.

Ces « ions » hydroxyles s'ignorent et ne donnent naissance à de l'eau qu'après leur décharge.

Il est à noter la non-coupure de l'ion $(OH)^-$ qui révèle le caractère covalent de la liaison OH intraionique.

Étude d'autres hydroxydes métalliques. — Les hydroxydes de métaux possédant une grande affinité pour l'oxygène avec formation de liaisons covalentes du type Ti—O sont instables. Nous avons pensé qu'il n'en serait peut-être pas de même pour les métaux plus positifs que sont les alcalino-terreux.

L'addition des ions hydroxyles sous forme de OHNa d'une part et des ions Ca^{++} (ou Ba^{++}) sous forme de fluorure, d'autre part, révèlent que ceux-ci s'« ignorent ». En d'autres termes, les molécules de $Ca(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ donnent trois particules dans une solution stable.

Il existe ainsi en solution de FNa *les éléments ioniques constitutifs d'une molécule* Ca(OH)₂ *ou* Ba(OH)₂, *qui en fait n'existe pas, étant uniquement à l'état potentiel en quelque sorte dans le bain. Cette molécule une fois formée, notons-le, se déshydrate à l'état pur à plus basse température* (³).

Ce fait est encore plus net lorsque nous constatons que l'introduction brutale de l'hydroxyde de baryum dans FNa donne trois particules. Nous noterons que cette substance chauffée à l'état pur se déshydrate à 650° C, alors qu'ici elle donne des solutions stables.

S'il y avait formation d'eau, celle-ci en s'éliminant du bain laisserait OBa qui donne deux particules (⁴).

L'existence de trois particules est donc une preuve de la non-déshydratation de l'hydroxyde en milieu FNa *fondu et de l'existence des ions hydroxyles.*

Nous avons donc là encore un exemple de stabilisation par ionisation, de l'évanouissement des propriétés moléculaires à l'état dissous en milieu igné électrolyte fort.

Nous pouvons donc penser en conclusion que les éléments formateurs d'eau peuvent exister dans les sels fondus lorsqu'ils sont à l'état d'*ions* hydroxyles.

A plus basse température la formation d'eau peut se concevoir par rétrogradation de dissociation d'un hydroxyde métallique totalement clivé et ionisé à plus haute température et départ d'eau par formation de radicaux hydroxylés neutres qui se forment dans une molécule transitoire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(¹) G. Petit et Ali Seyyedi, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 505.

(²) M. Rolin, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1951.

(³) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris.

(⁴) G. Petit et Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude aux rayons X et au microscope électronique de la précipitation dans un alliage* Al-Zn *à* 40 % *de zinc*. Note de MM. **René Graf** et **Bernard Genty**, présentée par M. Maurice Roy.

Après avoir étudié l'alliage Al-Zn à 10 % (AZ 10) (1), il était intéressant d'examiner un alliage situé dans la région de la lacune de miscibilité à l'état solide du système binaire Al-Zn. Une première série d'essais a été effectuée sur un alliage Al-Zn à 40 % (AZ 40). D'après le diagramme d'équilibre (2), cet alliage comporte deux solutions solides cubiques à faces centrées α_1 et α_2 entre 275 et 325°. Au-dessous de 275°, il présente la même décomposition que l'alliage AZ 10, en une solution solide α cubique à faces centrées riche en aluminium et une solution solide β hexagonale compacte riche en zinc. Dans tous nos essais, l'alliage est trempé à l'eau après un traitement de mise en solution de 2 h à 400°.

Par vieillissement à la température ordinaire, l'alliage atteint en quelques minutes la dureté de 135 kg/mm², qui varie peu ensuite, mais décroît



Fig. 1.

cependant après 120 h. Les diagrammes de diffusion centrale montrent un anneau, nettement plus grand que celui de l'alliage AZ 10 (*fig.* 1) : son diamètre moyen correspond à 40 Å, ce qui donne un ordre de grandeur de la dimension des zones de pré-précipitation. En admettant le modèle de Walker et Guinier (3), elles se composent d'amas sphériques riches en zinc entourés d'une auréole de matrice appauvrie. La pente externe de l'anneau donne pour rayon des noyaux riches en zinc, 15 Å. Les diagrammes DS montrent, en plus des raies de la solution solide α, des raies floues situées derrière les précédentes et dont la plus intense correspond à la raie (200) (*fig.* 2 *a*). On peut supposer que les distorsions dans les zones de pré-précipitation font que l'anneau de diffusion est incomplet autour des nœuds du réseau réciproque autres que l'origine (4), ce qui permet d'expliquer la présence d'une seule raie floue au voisinage des raies de la matrice. Le diamètre de l'anneau de diffusion centrale diminue lorsque la durée de vieillissement augmente, mais surtout après 120 h, en même temps qu'apparaît une diffusion très intense au voisinage immédiat du faisceau direct, avec des traînées radiales. Les diagrammes DS montrent dès 24 h des raies faibles de zinc, qui deviennent très intenses vers 600 h. Ainsi, à la tempéra-

ture ordinaire, on a une pré-précipitation en zones sphériques analogues à celles de l'alliage AZ 10, suivie d'une précipitation de zinc.

Aux températures de revenu supérieures à 100°, les rayons X mettent en évidence un autre mode de pré-précipitation de l'alliage AZ 40. On obtient alors sur les diagrammes DS les raies de la solution solide α bordées de raies satellites. Ces dernières sont dissymétriques en position et en inten-

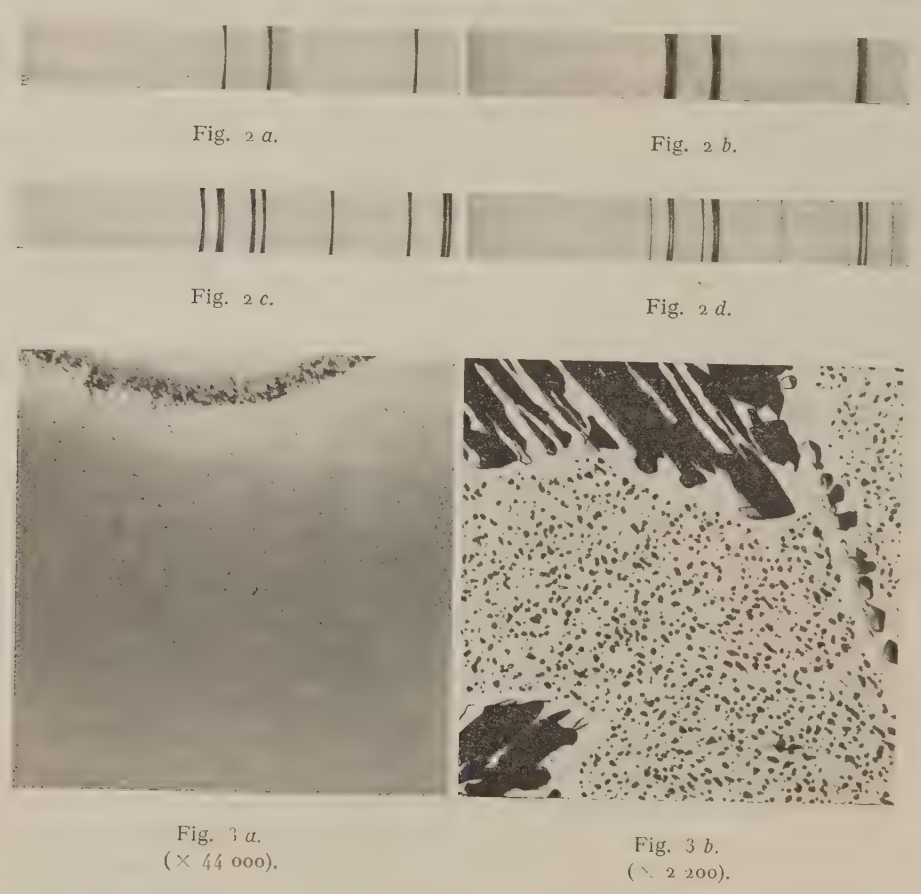


Fig. 2 *a*.

Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *c*.

Fig. 2 *d*.

Fig. 3 *a*.
(× 44 000).

Fig. 3 *b*.
(× 2 200).

sité, elles sont particulièrement bien visibles pour de courts temps de revenu entre 150 et 200° (*fig.* 2 *b*). De telles diffusions anormales sont dues à de minces plaquettes de solution solide enrichie en zinc, cohérentes avec la matrice et bordées de deux lamelles appauvries. Dans chaque zone de ce type la densité électronique et le paramètre varient, conformément au modèle proposé par Guinier ([5]) et par Manenc ([6]). La figure 3 *a* est une micrographie électronique obtenue par examen direct, après amincissement ionique, d'un échantillon revenu 5 mn à 175° : les zones de pré-précipitation apparaissent comme de petites plaquettes parallèles aux plans (100) de la matrice. Pour des durées de revenu plus longues, les raies satellites

se rapprochent des raies de la matrice, ce qui traduit une augmentation de la taille des zones; puis il ne subsiste plus que la raie située vers les grands angles. Cette raie devient ensuite plus fine et correspond à une rupture de cohérence entre les plaquettes et la matrice, conduisant à la formation de véritables précipités d'une seconde solution solide α'_2 diffractant indépendamment. Entre 150 et 200° cette seconde solution solide disparaît rapidement, tandis que la précipitation de la phase d'équilibre β se développe (*fig.* 2 *c*). Lorsque la température de revenu dépasse 200° la seconde solution solide devient moins fugitive et à 250° par exemple on observe la coexistence de deux solutions solides α'_1 et α'_2 pour des durées atteignant 120 h (*fig.* 2 *d*). La précipitation de la phase β est alors limitée. La figure 3 *b* est une micrographie électronique obtenue sur réplique d'alumine après un revenu de 5 h à 250° : on observe à l'intérieur des grains les précipités de la phase α'_2, qui se forment probablement à partir des zones précédentes; des lamelles de phase β apparaissent en outre aux joints de grains et se développent aux dépens de la phase α'_2.

Ainsi, aux températures supérieures à 100°, l'alliage AZ 40 présente un mode de décomposition comparable à celui des alliages à base de nickel étudiés par Manenc ([7]), et qui n'avait pas encore été observé dans les alliages légers.

Ce nouvel exemple conduit à une extension des conditions d'existence de ces phénomènes, qui se produisent souvent à l'intérieur des lacunes de miscibilité. Aux températures considérées, on se trouve ici au-dessous de la lacune de miscibilité, et la mesure du paramètre des phases α'_1 et α'_2 montre qu'à 250° leurs points figuratifs sont sensiblement placés sur le prolongement de la courbe limitant la lacune.

L'apparition d'une phase intermédiaire métastable a été signalée récemment dans le cas d'un alliage Al-Zn à 25 % ([8]). Le présent travail confirme l'existence d'une telle phase, mais surtout établit sa relation avec un mode particulier de pré-précipitation.

([1]) R. Graf, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1544; 249, 1959, p. 1110.
([2]) L. F. Mondolfo, *Metallography of Al-alloys*, Wiley, New-York, 1943, p. 51.
([3]) C. B. Walker et A. Guinier, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 568.
([4]) N. N. Buinov et L. I. Podrezov, *Fizika Metallov*, 1, 1955, p. 349.
([5]) A. Guinier, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 510.
([6]) J. Manenc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1814.
([7]) J. Manenc, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 124.
([8]) R. D. Garwood, A. L. Davies et G. L. Richards, *J. Inst. Metals*, 88, 1960, p. 375.

(*Laboratoires de l'O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Phénomènes de conductivité en courant continu présentés par les polyamides synthétiques.* Note (*) de MM. **René Buvet** et **Liang Tsé Yu**, présentée par M. Georges Champetier.

Les caractères phénoménologiques de la conduction électrique dans les polyamides synthétiques à faible taux d'hydratation sont analysés en ce qui concerne l'effet sur la mesure : de la tension, du temps et de la température. Des hypothèses de travail sont émises quant à la cause des courants observés de régime transitoire et de régime stationnaire.

Quelques travaux expérimentaux ont récemment permis de constater l'existence d'une conductivité des polyamides synthétiques [1] ainsi que des protéines naturelles hydratées [2] et [3]-[4]. Nous reportons ci-dessous des déterminations systématiques de conductivité effectuées sur des polyamides 6/6 et 6/10 à taux d'humidité variables, mais faibles.

L'analyse des caractères généraux de cette conductivité doit permettre d'examiner dans quelle mesure il est possible de la rattacher, soit à une conductivité de caractère ionique, soit à la semi-conductivité des substances organiques principalement aromatiques qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches [5].

La méthode expérimentale utilisée est basée sur la mesure, à tension maintenue constante, du courant traversant une plaque mince du matériau utilisé, enserré entre deux électrodes de mercure munies d'un anneau de garde destiné à éliminer les courants superficiels. Les éprouvettes dont la surface active est 10 cm^2 et l'épaisseur maximale 0,1 cm sont constituées par des échantillons de polyamides industriels 6/6 et 6/10 de qualité exempte d'additif (Rhodiaceta AP et DP) préalablement déshydratés ou de taux d'humidité faible. La mesure du courant est effectuée à l'aide d'un potentiomètre Tacussel TS 4 à haute impédance d'entrée (10^{12} Ω), par détermination de la tension de chute provoquée aux bornes d'une résistance connue, réglable par décades entre 10^3 et 10^9 Ω.

En accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur des matériaux différents [6], [7], on constate pour tous les échantillons que l'intensité du courant peut varier dans le temps; l'allure générale des variations observées à partir de l'instant d'application de la tension est donnée par la famille des courbes du graphique 1 tracées pour une même éprouvette à différentes températures.

Pour les températures les plus basses que nous permet d'atteindre la sensibilité de notre méthode de mesure, un régime transitoire, dont l'amplitude relative et la durée croissent lorsque la température diminue, se superpose au régime stationnaire. La loi de variation du courant transitoire, dans l'intervalle de temps exploré, peut se mettre sous la forme : $I - I_\infty = At^{-n}$, où I_∞ représente l'intensité stationnaire; A est

fonction de la température, alors que n en reste indépendant et vaut approximativement 0,8. Nous retrouvons donc ici la loi empirique de von Schweilder [6] qui ne saurait être physiquement valable que dans un intervalle de temps limité, et implique une description du phénomène à l'aide d'une distribution de temps de relaxation. Lorsque la tension se trouve modifiée, à température constante entre 0 et 400 V, la courbe $\log (I_{\text{transitoire}})$/temps ne subit d'autre modification qu'une translation

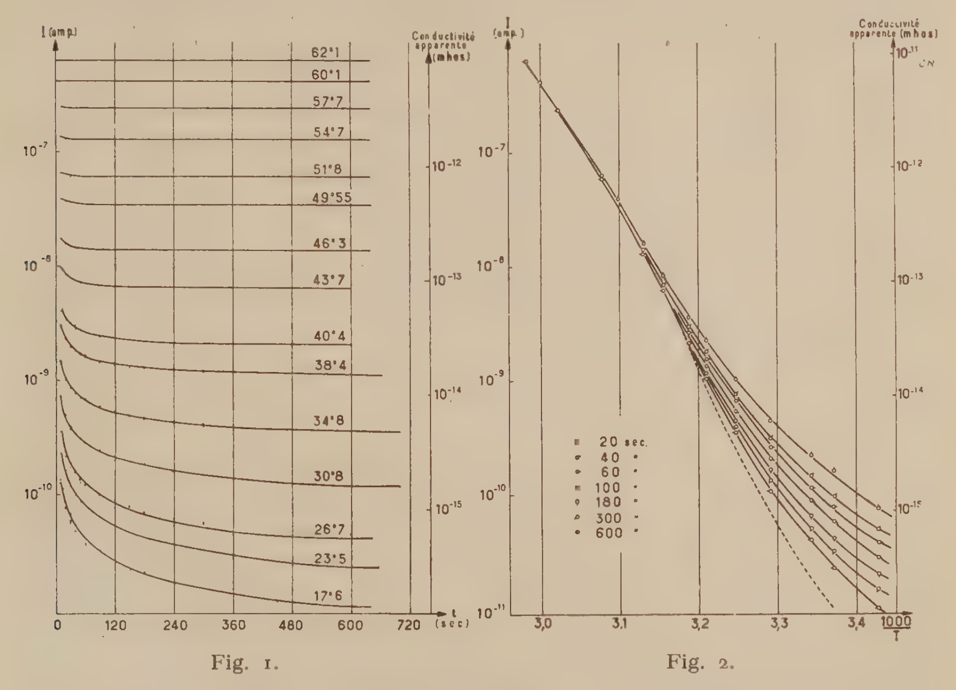


Fig. 1. — Famille des courbes intensité-temps d'une éprouvette de polyhexaméthylène adipamide (diamètre : 50 mm, épaisseur : 1 mm) de taux d'hydratation voisin de zéro.

Fig. 2. — Traduction en courbes intensité-température des courbes précédentes et variation d'intensité en régime linéaire de chauffe.

verticale d'amplitude égale au logarithme des rapports des tensions. Cette linéarité a été observée pour I_{∞}, lorsque la valeur du courant le permettait, jusque dans le domaine des tensions faibles de l'ordre de grandeur de 100 mV.

La comparaison des allures des phénomènes transitoires pour différents échantillons de nature ou de taux d'hydratation différents, montre que ceux-ci peuvent être décrits par un seul réseau de courbes analogue à celui présenté par la figure 1, le paramétrage en température variant seul d'une éprouvette à l'autre. Le régime transitoire apparaît donc identique à conductivité stationnaire égale; et correspondrait comme l'atteste égale-

ment l'allure du courant de décharge, à l'accumulation d'électricité sous forme capacitive : hypothèse confirmée par la similitude entre les échelles de temps pour lesquelles apparaissent les régimes transitoires et l'ordre de grandeur des produits correspondants $K\rho$ de la constante diélectrique par la résistivité stationnaire du matériau.

L'influence de la température sur la conductivité est apparente sur les courbes de la figure 2 qui donnent, en fonction de la température, la valeur du courant mesuré au bout de temps fixés. Sur le même graphique se trouve représentée en pointillé, la valeur du courant mesuré au cours d'un programme de croissance linéaire lente (15° C/h) de la température, sous tension constante; on constate que la variation de la conductivité stationnaire en fonction de la température n'est qu'approximativement du type

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E_a}{kT}.$$

La concavité tournée vers le bas de la courbe donnant log (σ) en fonction de 1/T laisse apparaître une variation de E_a entre 2,8 et 2 eV dans l'intervalle de température exploré. Les phénomènes décrits conservent la même allure pour les polyamides 6/6 et 6/10 de taux d'hydratation différents jusqu'à 0,5 % en poids. L'étude quantitative de l'influence du taux d'hydratation est en cours.

L'ensemble de ces résultats, et plus particulièrement la linéarité observée du phénomène aux très basses tensions ainsi que la variation exponentielle de la conductivité stationnaire en fonction de 1/T, nous conduit à adopter, comme hypothèse de travail, un mécanisme de semi-conductivité électronique analogue à celui déjà signalé pour des substances organiques à doubles liaisons conjuguées. Cette conductivité serait due au transfert d'électrons de groupe CO-NH à groupe CO-NH à la faveur de l'existence d'interactions hydrogène [8], la concentration de porteur étant définie par la fixation de molécules d'eau au niveau de certains d'entre eux.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) LAMBLING, *Thèse Ing.-Docteur*, Paris, 1958.
(2) P. DOUZOU et J.-M. THUILLIER, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 97.
(3) P. WOLKENSTEIN, *J. Chim. Phys.*, 64, 1957, p. 191.
(4) ELEY, PARFITT, M. J. PERRY et D. H. TAYSUM, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 79.
(5) C. G. B. GARRETT, *Semi-conductors*, N. B. Hannay, 1959; Reinhold Publishing Corporation, New-York.
(6) VON SCHWEILDER, *Ann. Phys.*, 24, 1904, p. 711.
(7) R. J. MUNIK, *J. App. Phys.*, 27, 1956, p. 114.
(8) A. SZENT-GYORGY, *Bioenergetics*, Academic Press, New-York, 1957.

(Laboratoire de Chimie générale,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de polytriméthylsilylstyrène.* Note de MM. **Bertrand Houel** et **Mihailo S. Jaćović**, présentée par M. Georges Champetier.

La substitution par le groupe triméthylsilyle en position para sur le polystyrène a été réalisée par deux méthodes différentes : action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparabromostyrène en présence de lithium; action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium. La deuxième méthode a donné un polymère totalement substitué.

Au cours du présent travail, nous avons cherché à obtenir ce polymère à partir de dérivés du polystyrène parasubstitué.

1. *Action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparabromostyrène en présence de lithium.* — Le schéma de la réaction aboutissant à la substitution du brome par le groupe triméthylsilyle dans les noyaux du polyparabromostyrène est le suivant :

$$-CH-CH_2-\ (C_6H_4)\ Br + Cl-Si(CH_3)_3 + 2\,Li \rightarrow -CH-CH_2-\ (C_6H_4)\ Si(CH_3)_3 + ClLi + BrLi$$

Cette action du monochlorotriméthylsilane est à rapprocher de celle du bromobutane effectuée dans des conditions analogues ([1]).

La préparation est effectuée dans un ballon tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et de dispositifs permettant l'introduction de tous les réactifs à l'abri de l'air.

Les quantités suivantes de réactifs ont été mises en présence : 3,5 g de polyparabromostyrène en solution dans 200 ml de tétrahydrofuranne, un gros excès de monochlorotriméthylsilane et de lithium (respectivement 20 ml et 2 g) dans l'appareil préalablement balayé par de l'azote sec, atmosphère employée pour cette préparation.

Aucune réaction ne se manifeste à froid, mais par chauffage au reflux, il apparaît au bout de 30 mn un précipité jaunâtre d'aspect cristallin, le lithium est profondément attaqué et la solution se colore en brun. Après 3 h d'agitation au reflux, le mélange est abandonné à la température ordinaire pendant une nuit en maintenant l'agitation.

La solution est alors filtrée, diluée au benzène et lavée à l'eau, la première eau de lavage étant fortement basique. Les solvants sont chassés sous vide; le résidu est visiblement un mélange de deux solides, l'un cristallin et l'autre amorphe.

La substance cristalline est isolée par distillation sous vide, puis recristallisée dans l'alcool sous forme de cristaux incolores, F 99-100°, solubles dans le benzène, l'hexane, le chloroforme, l'éther, le tétrahydrofuranne et l'alcool. La structure de cette substance (contenant du silicium) n'a pu

être élucidée avec suffisamment de précision. Le polymère, constituant la partie amorphe du mélange précédent, est mis en solution acétonique, d'où, après filtration, il est reprécipité par un excès d'alcool.

C'est un solide blanc, dur et cassant, soluble dans le benzène, l'acétone, l'éther, le tétrahydrofuranne et le chloroforme.

Composition élémentaire :

Substance.	C %.	H %.	Si %.
Polystyrène théorique	92,25	7,75	0
Polytriméthylsilylstyrène :			
théorique	74,78	9,20	16,02
trouvé	80,59	8,79	10,62 (*)
Copolymère calculé contenant 66,3 % en poids de triméthylsilylstyrène	80,67	8,81	10,62

(*) Valeur calculée par différence. Des mesures ont été effectuées par pyrolyse en présence d'acide sulfurique concentré, méthode fournissant toujours des valeurs approchées par défaut dans le cas de groupes triméthylsilyle (valeur ainsi trouvée, 9,5 %).

Les valeurs trouvées pour le polymère — qui est exempt de brome — font apparaître une substitution incomplète par le groupe triméthylsilyle; les noyaux non substitués par ce groupe ont certainement perdu leur brome. En effet, la teneur en silicium rapportée ci-dessus permet de calculer la composition élémentaire d'un copolymère théorique triméthylsilylstyrène-styrène (en poids : 66,3-33,7 %), composition parfaitement vérifiée expérimentalement.

L'analyse spectrale infrarouge confirme cette hypothèse : deux bandes d'absorption importantes situées à 13,25 et 14,30 μ indiquent une monosubstitution de noyaux aromatiques.

Les autres bandes d'absorption caractéristiques du polymère sont les suivantes :

— 6,25 et 6,70 μ : vibration de la liaison C=C aromatique;

— 8,03 μ : vibration plane de la liaison $Si—CH_3$;

— 8,98 μ : vibration de la liaison Si-phényle;

— entre 11,70 et 12 μ : vibration de liaison $Si(CH_3)_3$;

— 12,20 μ disubstitution en para;

— 13,15 et 13,25 μ : superposition des vibrations de liaison $Si(CH_3)_3$ et des vibrations de déformation du noyau aromatique monosubstitué;

— 13,75 μ chaîne $(CH_2)_n$.

Le mécanisme de la réaction apparaît assez compliqué du fait de l'existence dans le polymère de noyaux aromatiques monosubstitués par la chaîne du polymère et de la présence d'une réaction parasite donnant une substance organosilicique cristalline.

L'absence de brome dans le polymère semble indiquer la présence, en fin de réaction, de motifs styryllithium. La substitution incomplète par les groupes triméthylsilyle est peut-être imputable à la consommation de l'excès de monochlorotriméthylsilane par la réaction parasite; cette réaction à laquelle le tétrahydrofuranne participerait éventuellement n'a

pu être reproduite dans les conditions précédentes en l'absence de polyparabromostyrène.

2. *Action du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium.* — La réaction du monochlorotriméthylsilane sur le polyparastyryllithium préparé par action du butyllithium sur le polyparabromostyrène [2] est la suivante :

$$\text{—CH—CH}_2\text{—}(C_6H_4)\text{Li} + \text{Cl—Si}(CH_3)_3 \rightarrow \text{—CH—CH}_2\text{—}(C_6H_4)\text{Si}(CH_3)_3 + \text{ClLi}$$

Le polyparastyryllithium (environ 2,5 g) est soigneusement débarrassé de l'excès de butyllithium par lavage au benzène; il est ensuite mis en suspension dans le benzène et 20 ml de monochlorotriméthylsilane sont introduits en une seule fois; le mélange devient rapidement opaque et visqueux, la coloration passant du jaune au blanc.

Après 3 h d'agitation, le mélange est extrait de l'appareil et lavé à l'eau jusqu'à neutralité, les eaux de lavage étant acides dans ce cas.

La partie organique est séparée par filtration en deux phases : l'une pâteuse contenant pratiquement tout le polymère gonflé, l'autre constituée par une solution benzénique ne contenant que des traces de substances non volatiles.

Le polymère est séché à l'étuve sous vide à 30°. C'est un solide blanc jaunâtre, dur et cassant, rigoureusement insoluble dans tous les solvants.

Analyse (%) : C 74,75; H 9,58; Si 15,67 [3].

Cette composition est très voisine de la composition du polytriméthylsilylstyrène. Le spectre d'absorption infrarouge est comparable au précédent, à l'exception d'un taux de monosubstitution extrêmement faible, confirmant ainsi la substitution en position para quasi totale du polymère.

La deuxième méthode de préparation a donc donné de meilleurs résultats quant au degré de substitution du polymère, mais offre l'inconvénient de fournir une substance insoluble, vraisemblablement tridimensionnelle.

Des essais de préparation de ce même polymère par polymérisation catalytique du monomère ont été tentés par A. Pétrov [4].

(1) B. Houel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 800.

(2) B. Houel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2209.

(3) Valeur calculée par différence. Valeur trouvée dans les mêmes conditions que précédemment 14 %.

(4) A. Petrov, *IIe Congrès international de Catalyse*, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place A.-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Solutions binaires associées caractérisables par deux constantes d'association.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Paulette Delvalle**, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions binaires associées assimilables à des solutions « idéalement associées » peuvent être caractérisées, la plupart du temps, par deux constantes d'association. Celles-ci sont fonction des fractions molaires du solvant et du soluté et de leur coefficient d'activité respectif. Leur considération a permis d'établir une relation simple entre ces derniers.

Nous avons étudié exclusivement le mélange d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre en admettant, conformément aux hypothèses communément admises, que les phénomènes d'association peuvent être rendus responsables de la majorité des écarts à l'idéalité que présentent de telles solutions.

L'hypothèse de base est le concept de solution « idéalement associée » telle que l'a défini Prigogine [1]. Elle nous conduit aux hypothèses suivantes :

1° Le soluté est considéré comme un mélange en équilibre de monomères, dimères, trimères, etc. complexes d'ordre et la non-idéalité du soluté n'est attribuable qu'à l'association.

2° La solution considérée comme un mélange de monomolécules et de complexes est parfaite c'est-à-dire idéale à toute concentration.

3° Il n'y a aucune interaction entre les molécules de solvant et celles de soluté.

4° La loi d'action de masse s'applique à chaque équilibre :

$$\begin{aligned} \text{monomère} + \text{monomère} &\rightleftharpoons \text{dimère},\\ \text{dimère} + \text{monomère} &\rightleftharpoons \text{trimère},\\ \text{complexe d'ordre } i + \text{monomère} &\rightleftharpoons \text{complexe d'ordre } i+1. \end{aligned}$$

Nous ne considérons donc, chaque fois, que l'addition d'un monomère et négligeons les équilibres entre complexes supérieurs.

Nous admettons comme Coggeshall et Saier [2], Saroléa et Mathot [3], pour ne citer que ceux-ci, qu'il faut considérer deux constantes d'association :

la constante relative à l'équilibre monomère-dimère : K_1 ;

la constante relative aux équilibres supérieurs : K_2.

Symboles utilisés

n_{A1}, nombre de monomolécules de soluté;

n_{Ai}, nombre de molécules du complexe d'ordre i;

n_A, nombre total de molécules de soluté : $n_A = \sum_1^i i n_{Ai}$;

n_B, nombre total de molécules de solvant;

N_{Ai}, fraction molaire du complexe d'ordre i;

N_{A1}, fraction molaire de monomères de soluté : $N_{A1} = n_{A1} \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai} \right)$;

N_B, fraction molaire stoïchiométrique du solvant : $N_B = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i i n_{Ai} \right)$;

N_{Be}, fraction molaire effective du solvant : $N_{Be} = n_B \Big/ \left(n_B + \sum_1^i n_{Ai} \right)$.

La loi d'action de masse appliquée aux équilibres successifs permet d'écrire les égalités suivantes :

$$N_{A2} = K_1 N_{A1}^2,$$
$$N_{A3} = K_2 N_{A1} N_{A2} = K_2 K_1 N_{A1}^3,$$

soit

$$N_{Be} + N_{A1} + \sum_2^i K_1 K_2^{i-2} N_{A1}^i = 1. \tag{1}$$

En admettant $K_2 N_{A1}$ inférieur à 1, soit une fraction molaire de complexe i supérieure à celle du complexe $i+1$, la relation (1) s'écrit en faisant la somme jusqu'à i infini :

$$N_{Be} + N_{A1} + \frac{K_1 N_{A1}^2}{1 - K_2 N_{A1}} = 1. \tag{2}$$

De même, si nous formons la différence entre les fractions molaires effective et stœchiométrique du solvant, nous obtenons l'expression suivante :

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \sum_2^i (i-1) K_1 K_2^{i-2} N_{A1}^i \right], \tag{3}$$

soit

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \frac{K_1}{K_2} N_{A1}^2 \frac{d}{dN_{A1}} \sum_1^{i-1} (K_2 N_{A1})^{i-1} \right] \tag{4}$$

et, en supposant $K_2 N_{A1} < 1$ et i infini :

$$N_{Be} = N_B \left[1 + \frac{K_1 N_{A1}^2}{(1 - K_2 N_{A1})^2} \right]. \tag{5}$$

La résolution du système des équations (2) et (5) donne

$$K_1 = \frac{N_B (1 - N_{Be} - N_{A1})^2}{N_{A1}^2 (N_{Be} - N_B)}, \qquad K_2 = \frac{N_{Be} N_B + N_{A1} N_B + N_{Be} - 2 N_B}{N_{A1} (N_{Be} - N_B)}.$$

Prigogine [1] ayant démontré que dans le système dissymétrique de référence, les coefficients d'activité du solvant et du soluté s'exprimaient par les relations suivantes :

$$f_B = \frac{N_{Be}}{N_B} \quad \text{et} \quad f_A = \frac{N_{A1}}{N_A},$$

il en résulte

$$\text{(6)} \qquad K_1 = \frac{(1 - N_B f_B - N_A f_A)^2}{N_A^2 f_A^2 (f_B - 1)}$$

$$\text{(7)} \qquad K_2 = \frac{N_A f_A + N_B f_B + f_B - 2}{N_A f_A (f_B - 1)}.$$

La détermination de K_1 et K_2 ne nécessite donc que la connaissance des coefficients d'activité des constituants du mélange pour une concentration donnée. En combinant les deux dernières relations, on voit apparaître une relation très simple entre les coefficients d'activité du solvant et du soluté, soit

$$\text{(8)} \qquad \frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}}.$$

L'inverse de l'activité du soluté est donc fonction linéaire de $1/(f_B - 1)^{1/2}$, la droite représentative de la fonction ayant $(K_1)^{1/2}$ comme coefficient angulaire et K_2 comme ordonnée à l'origine.

Ces formules ont été vérifiées, tant par nos résultats expérimentaux que par ceux des auteurs jusqu'à une concentration de 40 % environ en fraction molaire de phénol soluté (système phénol-tétrachlorure de carbone à différentes températures par exemple). Elles permettent également une détermination assez précise du coefficient d'activité du soluté et cette méthode supplée, le cas échéant, à l'intégration graphique de Duhem-Margules qui s'avère assez difficile à réaliser lorsqu'on l'applique à une solution dont le soluté associé possède une tension de vapeur négligeable par rapport à celle du solvant.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.
(2) N. D. Coggeshall et E. Saier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414-5418.
(3) L. Sarolea et Mathot, *Trans. Faraday Soc.*, 49, nº 361, Part I, janvier 1953.

(*Laboratoire de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, Paris*, 3e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'acidité des paranitrophénylhydrazones*. Note (*) de Mme **Christiane Gadet**, MM. **Robert Schaal** et **Pierre Souchay**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'acidité de quelques *p*-nitrophénylhydrazones, dans l'éthanol et dans les mélanges d'eau et d'éthylènediamine, permet de vérifier pour ce groupe et dans le premier solvant, la relation $pK_{H}^{S} - pK_{a} = -16,44$, à 20°.

Parmi les dérivés caractéristiques des cétones et des aldhéydes, les *p*-nitrophénylhydrazones sont relativement faciles à préparer et à isoler par suite de leur insolubilité dans l'eau. En milieu alcoolique, elles sont plus solubles et leurs solutions changent nettement de coloration en présence d'éthoxyde de sodium, ce qui peut être interprété par un caractère acide. En vue d'une application analytique, nous avons étudié ces phénomènes et nous avons mesuré les constantes d'acidité d'un certain nombre de ces dérivés en utilisant deux méthodes qui, lorsqu'elles sont applicables en même temps, ont permis de vérifier une relation expérimentale précédemment établie [1].

Utilisation des mélanges d'eau et d'éthylénediamine. — L'emploi de la fonction d'acidité H, connue pour les mélanges d'eau et d'éthylènediamine permet de déterminer spectrophotométriquement les constantes d'ionisation d'acides très faibles, comprises entre 10^{-13} et 10^{-16}, à condition que ces produits soient solubles dans ces mélanges et que leur dissociation s'accompagne de variations notables de l'absorption. Il est nécessaire d'autre part qu'il ne se produise pas de réaction avec le solvant, ce qui n'est pas toujours le cas de certaines nitrophénylhydrazones dont la décomposition est trop rapide pour l'application de cette méthode. Contrairement à ce qui avait été constaté pour d'autres composés (vitesse de réaction proportionnelle à la fonction d'acidité), la décroissance de l'absorption est la plus rapide dans les mélanges contenant 20 à 40 % d'éthylènediamine. Dans le cas de plusieurs acidités, les deux fonctions doivent être nettement différentes les unes des autres pour que leurs constantes puissent être calculées.

Pour les *p*-nitrophénylhydrazones stables, nous avons mesuré les coefficients d'absorption de différentes solutions constituées par des quantités toujours identiques de l'acide étudié dans le mélange correspondant, suivant un mode opératoire déjà décrit [2]. Les valeurs du pK_a sont calculées à l'aide de la formule

$$pK_a = H - \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon},$$

avec ε, coefficient d'absorption du mélange; ε_m, coefficient de la molécule, mesuré à la même longueur d'onde dans des mélanges à faible teneur en étylènediamine; ε_i, coefficient de l'ion, mesuré dans l'éthylénediamine pure

en présence d'une base très forte (isopropylate de sodium) pour être sûr d'une ionisation complète. Les spectres de chaque mélange ont été obtenus entre 3 000 et 8 000 Å et leur forme, avec la présence quasi constante d'un point isobestique, prouve la coexistence de deux formes seulement en équilibre, mais nous avons cependant vérifié par titrage potentiométrique la monoacidité des hydrazones, sauf dans le cas du glyoxal où elle est biacide.

Mesure des constantes relatives d'acidité dans l'éthanol. — La méthode décrite pour certaines amines nitrées [1] peut s'appliquer aux nitrophénylhydrazones dans les mêmes conditions et dans les mêmes limites; leur acidité est trop faible pour qu'elles soient complètement ionisées dans l'éthanol, même en présence de fortes quantités d'éthoxyde de sodium et le coefficient des ions ne peut être atteint que par extrapolation des valeurs trouvées à différentes basicités. L'absence de données pour le produit ionique de l'éthanol à différentes températures ne permet d'atteindre que les constantes relatives définies par $K_H^S = (K_a^S/K_S)$ avec K_a^S: constante d'acidité dans l'éthanol et K_S : produit ionique. Cette méthode est plus facilement applicable que la précédente, car les hydrazones sont stables en présence d'éthoxyde.

La nitrophénylhydrazone du glyoxal présente deux fonctions acides de même ordre de grandeur et les spectres des trois formes sont très proches, de sorte que le calcul de la première constante a du être effectué à deux longueurs d'onde différentes à l'aide des deux formules;

$$\lambda = 4\,500\ \text{Å} : \quad \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_i} + \frac{1}{K_{H_1}^S(\varepsilon_m - \varepsilon_i)\,b} \qquad (\varepsilon_m > \varepsilon_i);$$

$$\lambda = 5\,900\ \text{Å} : \quad \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} + \frac{1}{K_{H_1}^S(\varepsilon_i - \varepsilon_m)\,b} \qquad (\varepsilon_i > \varepsilon_m);$$

tandis que la deuxième constante était obtenue en utilisant les valeurs des coefficients d'absorption à 6 800 Å où ni la molécule ni le premier ion n'absorbe notablement.

Nitrophénylhydrazone de	pK_H^S éthanol.	pK_a éthylènediamine.	pK_a calculés pour
Méthanal	— 1,93	14,5	14,51
Propanal	— 1,70	14,7	14,74
Butanal	— 1,25	–	15,19
Isobutanal	— 1,55	–	14,89
Heptanal	— 1,47	–	14,91
Acétone	— 1,53	14,9	14,91
Cyclopentanone	— 1,48	–	14,96
Cyclohexanone	— 1,89	–	14,55
Aldéhyde benzoïque	— 1,79	14,6	14,65
Acétophénone	— 1,18	15,3	15,26
Benzophénone	— 1,23	15,15	15,21
Glyoxal { 1re constante	— 2,76	–	13,68
Glyoxal { 2e »	— 1,45	–	14,99

Résultats. — Les nitrophénylhydrazones sont des acides très faibles de pK compris entre 13,8 et 15,5; les constantes relatives d'acidité et celles obtenues par fonction d'acidité (moins précises dans le cas de réactions avec le solvant) sont représentées dans les deux premières colonnes du tableau. La comparaison de ces deux groupes de valeurs permet la vérification expérimentale de la relation $pK_{H}^{S} - pK_{a} = -16{,}44$ pour cet autre groupe de produits et, par suite de la meilleure précision des mesures dans l'éthanol, elle a été utilisée dans tous les cas pour calculer les valeurs vraies rapportées à l'eau des constantes d'acidité (3e colonne du tableau).

Application analytique. — Les *p*-nitrophénylhydrazones peuvent être dosées potentiométriquement dans la diméthylformamide comme solvant en utilisant une électrode de platine anodisée; les neutralisations correspondent à un équivalent de base (isopropoxyde de sodium dans l'isopropanol) sauf pour le dérivé du glyoxal, qui nécessite deux équivalents.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) R. Schaal et C. Gadet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2171.

(2) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 701.

POLAROGRAPHIE. — *Sur une anomalie polarographique des acides nitropyrrole carboxyliques. Influence des phénomènes d'adsorption sur le potentiel de demi-vague.* Note (*) de MM. **Maurice Person** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delepine.

La vague à 4*e* de l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 est considérablement déplacée vers les potentiels négatifs en présence d'acide phénylacétique. L'addition de l'isomère 5 à la solution électrolytique contrarie ce déplacement. Interprétation de ces phénomènes dans l'hypothèse d'une adsorption compétitive.

Nous avons signalé récemment [1] qu'en milieu Prideaux-Ward [2] la vague à électrons (4*e*) de l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 subit un déplacement considérable en présence de l'isomère nitré en 5. Ce déplacement dépend de la concentration absolue de l'acide 5. Le phénomène est maximal à pH 2 et reste observable sur les pics oscillopolarographiques. La vague à 2 *e* ne subit aucun déplacement. L'anomalie signalée semble liée à la présence d'acide phénylacétique dans le tampon de Prideaux-Ward.

Influence des constituants du tampon. — Dans les tampons au citrate, de Britton-Robinson, ou dans HCl N/100 la vague du dérivé 4 n'est pas déplacée par l'addition dans le milieu de l'isomère 5 ($E_{1/2}$ = 0,30 V à pH 2). Par contre dans les tampons Prideaux-Ward on observe respectivement à pH 2 : $E_{1/2}$ = 0,52 V pour le dérivé 4 seul, et $E_{1/2}$ = 0,30 V pour ce même dérivé en présence de l'isomère 5 (pour une concentration de $1,5.10^{-3}$ M/l en dérivé 5). D'autre part si l'on polarographie l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 dans des tampons de Britton-Robinson (pH 2) mais en présence de quantités croissantes d'acide phénylacétique (de 0 à 0,02 M/l) les $E_{1/2}$ varient de 0,30 à 0,52 V. Les rôles respectifs de l'isomère 5 et de l'acide phénylacétique sont précisés par l'étude de différents paramètres électrochimiques ou structuraux.

Courbes $\log k_f = f(E)$. — La constante de vitesse électrochimique k_f [3a] a été déterminée à chaque potentiel par la méthode de Koutecky [4].

Dans les tampons Prideaux-Ward (pH 2) les courbes relatives à l'acide nitré en 5 présentent une cassure à partir de E = 0,21 V environ (*fig.* A). Cet accident, attribuable à une variation du produit αn_α (défini dans la théorie des vagues irréversibles), indique un changement dans le processus à l'électrode. Un abaissement de la température favorise également cette anomalie.

Dans les mêmes conditions, les courbes relatives à l'acide nitré en 4 seul, sont des droites dont la pente est indépendante de la concentration. Mais cette pente varie en présence de quantités croissantes de l'isomère 5 (*fig.* C). Par contre dans le tampon au citrate, dans le tampon de Britton-Robinson, ou dans HCl N/100, les courbes redeviennent normales.

Polarographie oscillographique et courbes $i = f(t)$. — Dans les tampons de Prideaux-Ward les pics oscillographiques obtenus pour le dérivé 5 par balayages successifs sur une même goutte (*fig.* B) se déplacent vers les potentiels anodiques au fur et à mesure de la croissance de la goutte. Ce phénomène confirme les anomalies présentées par les courbes

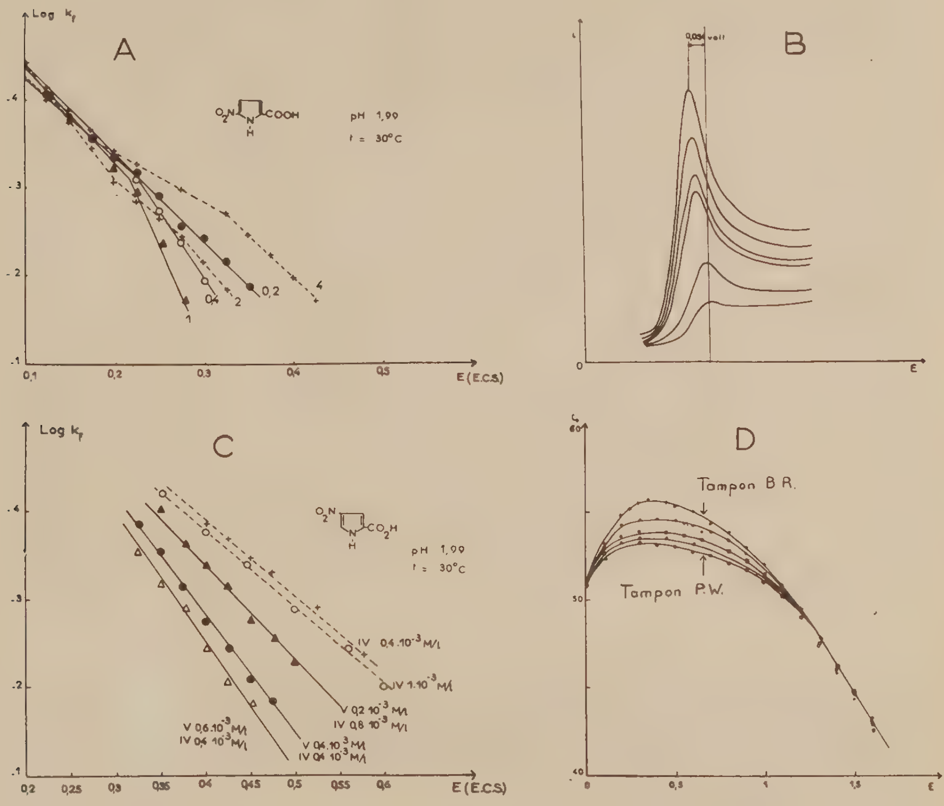


Fig. A. — $\log k_f = f(E)$ pour l'acide nitro-5 pyrrole carboxylique-2 à différentes concentrations (c en 10^{-3} M/l).

Fig. B. — Oscillopolarogrammes successifs de l'acide nitro-5 pyrrole carboxylique-2 sur une même goutte de mercure (tampons Prideaux-Ward à pH 2).

Fig. C. — $\log k_f = f(E)$ pour l'acide nitro-4 pyrrolecarboxylique-2 (IV) en présence de quantités croissantes de l'isomère-5 (V).

Fig. D. — Courbes électrocapillaires obtenues dans un tampon Britton-Robinson additionné de quantités croissantes d'acide phénylacétique à pH 2.

$\log k_f = f(E)$. On sait en effet qu'une augmentation du terme αn_α correspond à un déplacement du pic oscillographique dans le sens observé [34].

Dans les deux cas, l'origine de cette variation doit être recherchée dans une modification de l'état de la surface de la goutte à l'interphase mercure-solution, consécutive à la réduction.

Ce phénomène disparaît dans un tampon au citrate.

D'autre part, les courbes $i = f(t)$ obtenues sur E = 0,3 V (tampons Prideaux-Ward pH 2) et pour une concentration en acide 5 de 2.10^{-3} M/l présentent l'allure typique des courbes observées lors d'un processus d'adsorption.

Paramètres structuraux. — Dans un tampon Prideaux-Ward les acides nitrobenzoïque et nitro-5 thiophénique ne déplacent pas la vague de l'acide nitré en 4, et d'autre part, la fonction log $k_f = f$ (E) est linéaire pour ces deux composés. Par contre l'acide nitro-5 pyrrolecarboxylique-2 déplace les vagues des nitro-4 pyrroles substitués en 2 pour CHO, CH = NOH et CN. Les $E_{1/2}$ de ces différents dérivés sont voisins de 0,5 V dans les tampons Prideaux-Ward, mais sont également ramenés à 0,3 V environ dans un tampon Britton-Robinson (pH 2).

Courbes électrocapillaires. — Les courbes électrocapillaires ont été tracées pour des concentrations croissantes d'acide phénylacétique (*fig.* D). Elles indiquent que cet acide est adsorbé entre 0 et — 1,2 V.

Interprétation. — L'ensemble des phénomènes observés semble amener à la conclusion suivante :

L'acide phénylacétique (constituant du tampon Prideaux-Ward) repousse les vagues de certains dérivés du pyrrole vers des potentiels plus cathodiques, par suite d'un phénomène d'adsorption.

L'acide nitro-5 pyrrolecarboxylique-2, ou son produit de réduction, entre en compétition avec l'acide phénylacétique à la surface de l'électrode et a pour effet de ramener la surface dans un état permettant la réduction normale du dérivé 4.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Tirouflet et P. Fournari, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1184.
(2) Prideaux et Ward, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 426.
(3) Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers New-York, 1954 : *a.* p. 80-81; *b.* p. 128.
(4) Koutecky, *Chem. Listy*, 47, 1953, p. 323.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diagramme de phases du système sulfures d'yttrium et de calcium.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Loris Domange** et et Mme **Madeleine Patrie**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le diagramme a été étudié par voie cristallographique, sur des produits trempés, entre 600 et 1370° C. On a caractérisé : deux phases CaY_2S_4 séparées par un point d'inversion à 1110° C, un domaine d'homogénéité cubique type Th_3P_4, stable au-dessus de 980° C, et un domaine d'homogénéité formé par CaS.

Une étude qualitative portant sur l'ensemble des combinaisons du sulfure d'yttrium avec les sulfures de métaux bivalents, nous a révélé l'intérêt présenté par le système $CaS\text{-}Y_2S_3$. On y retrouve en effet deux phases caractéristiques des sulfures de terres rares (type Th_3P_4 et Yb_3S_4).

Nous utilisons la méthode de préparation suivante : des mélanges en proportions voulues des deux sulfures constituants sont comprimés sous forme de pastilles, puis introduits dans des tubes de silice scellés sous vide. On chauffe à une température constante, choisie entre 600 et 1 370° C. Le chauffage est brusquement interrompu par immersion des tubes dans l'eau froide. On détermine les phases par diffraction aux rayons X, les mesures des paramètres étant effectuées sur des diagrammes en retour.

Cinq phases ont été caractérisées :

— le sulfure Y_2S_3 monoclinique est stable jusqu'à son point de fusion. Il ne paraît pas avoir de domaine d'homogénéité, car, par addition de CaS, ses paramètres cristallins restent constants;

— le sulfure CaY_2S_4 existe sous deux variétés cristallines. L'une α, orthorhombique du type Yb_3S_4, a été décrite récemment ([1]). Elle est stable à basse température et se transforme réversiblement à 1 110° C en une seconde phase β, de structure inconnue. Ces phases ne présentent pas de domaines d'homogénéité. La phase β, de densité $d_4^0 = 3{,}82$, fond à 1 790° C;

— une phase cubique, type Th_3P_4, s'observe dans la région du diagramme voisine de la composition $Y_2S_3.0{,}5\ CaS$. Elle est stable seulement à haute température et admet un point eutectoïde situé à 980° C pour la composition $Y_2S_3.0{,}47\ CaS$. La figure 1 reproduit la variation des paramètres à diverses températures ainsi que la détermination graphique des limites de la solution solide;

— la phase CaS, cubique type NaCl, a un grand domaine d'homogénéité s'étendant à 1 350 et à 1 220° C jusqu'à la composition $0{,}22\ Y_2S_3.CaS$. A plus basse température le domaine d'homogénéité est moins étendu, et sa limite présente une discontinuité vers 1 110° C, température de transition entre les deux variétés de CaY_2S_4.

Entre chaque région correspondant aux phases précédentes, s'étendent des domaines biphasés, caractérisés par diffraction des rayons X.

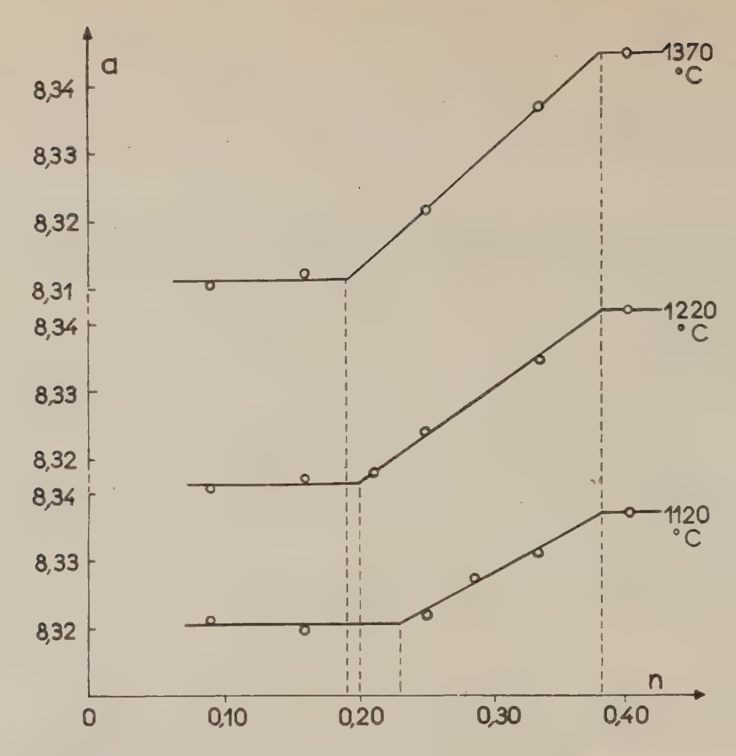


Fig. 1. — Variations du paramètre *a* (kX) de la phase cubique type Th_3P_4, pour trois températures, en fonction de la composition *n*.

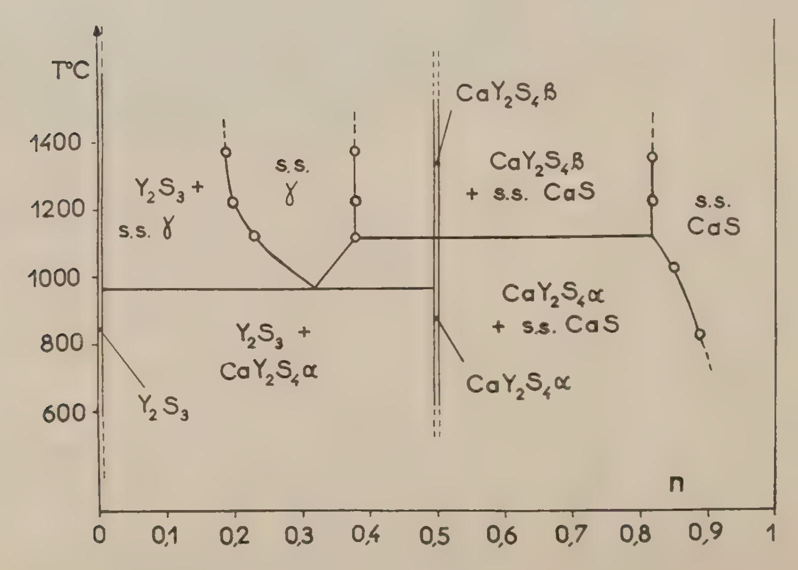


Fig. 2. — Diagramme de phases. γ désigne la solution solide du type Th_3P_4.

Le diagramme de phases déduit de ces mesures est reproduit sur la figure 2. Les compositions y sont données par le rapport

$$n = \text{mol CaS}/\text{mol CaS} + \text{mol } Y_2S_3.$$

La courbe de fusion montre la présence d'un eutectique à 1 530° C pour une composition voisine de 20 Y_2S_3. CaS, d'un maximum à 1 790° C pour le composé CaY_2S_4, puis d'un second eutectique dont les coordonnées n'ont pu être déterminées. Un point péritectique existe probablement au-dessus du domaine de la solution solide type Th_3P_4.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Flahaut, L. Domange, Mme M. Patrie, Mlle M. Guittard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1517.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés alkylaminés de la méthyl-6 pyridazone-3.* Note (*) de MM. **Albert Lespagnol** et **Jacques Deprey**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation de dérivés de la méthyl-6 pyridazone-3 possédant une chaine amino-alkylée attachée à l'atome d'azote en 2 constituée par deux chainons carbonés et terminée par les groupes diméthylamino-, diéthylamino, morpholino, pyrrolidino et pipéridino. Des sels d'ammonium quaternaires de ces composés sont également décrits.

L'usage thérapeutique relativement récent de produits de structure phtalazinique ou pyridazinique nous a amenés à préparer — en vue d'une étude pharmacodynamique — un certain nombre de dérivés de la méthyl-6 pyridazone-3 (D) possédant une chaîne latérale aminoalkylée attachée sur un des atomes d'azote de l'hétérocycle.

Les composés préparés répondent donc aux formules ci-dessous (tableaux I et II). La pyridazone dont ils dérivent (D) est obtenue par condensation de l'acide lévulique avec l'hydrazine (A) puis oxydation par le brome. Les schémas (C) et (D) correspondent aux deux formes tautomères. Cette préparation a été décrite en détail par W. C. Overend et L. F. Wiggins [1].

(A) $CH_3-CO-CH_2-CH_2-C(=O)OH$ + NH_2-NH_2 → (B) H_2C, H_2C, C(CH_3), N, N, C(OH) — + Br → (C) HC, HC, C(CH_3), N, N, C(OH) ⇌ (D) HC, HC, C(CH_3), N, NH, C=O

(A) (B) (C) (D)

Nous ne décrirons ici que la préparation des composés (I), (II), (III), (IV), (V) les autres dérivés s'obtenant par le même procédé. Les amines tertiaires (I), (VI), (VIII), (X), (XII) n'ont pas été purifiées. Le produit brut a été transformé en sel d'ammonium quaternaire et identifié indirectement sous cette forme.

Préparation de (I) : *Diméthylamino-2′ éthyl-2 méthyl-6 pyridazone-3.* — Dans une fiole de 2 l, on introduit 22 g de méthylpyridazone (0,2 mol) dissous dans 150 ml d'alcool absolu et l'on y ajoute une solution d'éthylate de sodium (4,6 g de sodium dans 150 ml d'alcool absolu). On a préparé, d'autre part, une solution alcoolique de diméthylamino-chloréthane à partir du chlorhydrate de ce dérivé en solution alcoolique (30 g) traité par la quantité correspondante de sodium (4,8 g) dissous dans 150 ml d'alcool absolu. Après élimination du chlorure de sodium par filtration, cette solution est mélangée à la solution de méthylpyridazone sodique et le tout est chauffé à reflux, pendant 8 h, au bain-marie bouillant. Après avoir séparé, par essorage, le chlorure de sodium formé, on chasse l'alcool au bain-marie bouillant. Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite.

CH_3 — C — N — N—R — C=O (ring with HC=HC)

		Température d'ébullition ou point de fusion (°C).	Formule.	Analyse C Calc.	C Tr.	H Calc.	H Tr.	N Calc.	N Tr.	Hal. Calc.	Hal. Tr.
(I)	$R = -(CH_2)_2-N(CH_3)_2$	$É_{15}$ 135-137	$C_9H_5N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(II)	Iodométhylate	F 272	$C_{10}H_8N_3IO$	37,15	37,12	5,57	5,49	13	13,09	39,32	39,12
(III)	Chlorobenzylate	F 216-217	$C_{16}H_{22}ON_3Cl$	62,44	62,25	7,15	7,15	13,66	13,41	11,54	11,46
(IV)	Iodobenzylate	F 220	$C_{16}H_{22}ON_3I$	48,12	48,16	5,51	5,68	10,53	10,64	31,83	32,12
(V)	Bromocétylate	F 164-165	$C_{25}H_{38}N_3OBr$	–	–	–	–	–	–	–	–
(VI)	$R = -(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$	$É_{15}$ 169	$C_{11}H_{19}N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(VII)	Iodométhylate	F 164	$C_{12}H_{22}N_3OI$	41,03	41,05	6,27	6,15	11,97	12,19	36,18	36,11
(VIII)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\ \rangle O$	$É_{15}$ 198 / F 49	$C_{11}H_{19}N_3O$	–	–	–	–	–	–	–	–
(IX)	Iodométhylate	F 245	$C_{12}H_{20}O_2N_3I$	39,45	39,45	5,48	5,46	11,51	11,38	39,79	35,01
(X)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\ ]$	$É_{15}$ 183 / F 45	$C_{11}H_{17}N_3O$	–	–	–					
(XI)	Iodométhylate	F 207	$C_{12}H_{20}N_3OI$	41,26	41,44	5,73	5,59	12,03	12,18	36,39	36,32
(XII)	$R = -(CH_2)_2-N\langle\ \rangle$	$É_{15}$ 155-158	$C_{12}H_{19}ON_3$	–	–	–	–	–	–	–	–
(XIII)	Iodométhylate	F 227	$C_{13}H_{22}ON_3I$	42,98	43,02	6,06	5,93	11,57	11,52	34,99	34,90

On obtient 28 g d'une huile jaunâtre, $É_{15}$ 135-137° C (Rdt 77 %).

Préparation de (II) : *Iodométhylate de* (I). — 4 g du dérivé précédent sont dissous dans 50 ml d'acétone et additionnés de 3,5 g d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe. On laisse en repos quelques heures après refroidissement. Il se produit une cristallisation abondante. On recueille le produit qui, après recristallisation, dans l'alcool, se présente en cristaux blancs fondant à 272° C.

Préparation de (III) : *Chlorobenzylate de* (I). — A 3,6 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'acétone, on ajoute 2,5 g de chlorure de benzyle et on laisse plusieurs jours en contact à la température ambiante. Les cristaux formés sont essorés et lavés avec un peu d'acétone (F 216-217° C; Rdt 62 %).

Préparation de (IV) : *Iodobenzylate de* (I). — A 3,60 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'alcool absolu, on ajoute 2,50 g de chlorure de benzyle et 3 g d'iodure de sodium. On fait bouillir à reflux pendant 7 à 8 h. On verse alors le mélange dans 200 ml environ d'alcool absolu chaud. Par filtration à chaud, on élimine le chlorure de sodium formé. Le filtrat donne lieu, par refroidissement, à une cristallisation abondante. Les cristaux recueillis sont recristallisés dans l'alcool (F 220° C; Rdt 76 %).

Préparation de (V) : *Bromocétylate de* (I). — A 3,6 g de (I) dissous dans environ 40 ml d'acétone, on ajoute 6,10 g de bromure de cétyle. Le mélange est soumis à l'ébullition à reflux pendant 6-7 h. Il apparaît peu à peu un précipité blanc. On laisse refroidir pendant quelques heures. On essore le produit qu'on recristallise dans l'acétone (F 164-165° C; Rdt 55 %).

Les autres produits sont préparés d'une façon tout à fait analogue respectivement à l'aide de diéthylamino, morpholino, pyrrolidino, pipéridinochloréthane.

Cependant, le (VI) et le (XII) sont préparés à partir de méthylpyridazone potassée et de l'amine chlorée (base) dans le toluène.

La méthylpyridazone potassée s'obtient facilement par évaporation d'une solution alcoolique de méthylpyridazone et de potasse en quantités équimoléculaires. La solution est évaporée à sec, puis le résidu est broyé sous acétone et essoré.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

[1] W. C. Overend et L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc. London*, 1947, p. 239.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction de quelques esters nitriles, dinitriles et diesters α, β-éthyléniques par les hydrures complexes.* Note de MM. **Henri Le Moal**, **Robert Carrié** et **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction de la double liaison carbone-carbone de ces composés, par les hydrures métalliques complexes a été envisagée; le borohydrure double de zinc et de potassium, récemment préparé, a permis l'obtention facile et avec de bons rendements, des dérivés saturés correspondants.

Un certain nombre d'esters-nitriles, de dinitriles et de diesters α, β-éthyléniques de formules générales (I), (II) et (III) ont été préparés au laboratoire.

$$\underset{\text{(I)}}{(R)(R')\overset{\beta}{C}{=}\overset{\alpha}{C}(CN){-}CO_2C_2H_5} \qquad \underset{\text{(II)}}{(R)(R')C{=}C(CN)_2} \qquad \underset{\text{(III)}}{(R)(R')C{=}C(CO_2R'')_2}$$

Dans le but de poursuivre l'étude de leur réactivité, il nous a semblé intéressant d'envisager la réduction de la double liaison carbone-carbone par les hydrures métalliques et, en particulier, par le borohydrure double de zinc et de potassium récemment préparé par Hagenmuller et Rault [1].

1. *a*. L'action de $LiAlH_4$ sur le composé (I) ($R = R' = C_6H_5$), à 0° pendant 1 h 30 mn, conduit à l'α-cyano β, β-diphénylpropionate d'éthyle (IV), déjà signalé dans la littérature [2]. Rdt 60 % au lieu de 15 %. Au-delà de cette durée de contact, le rendement diminue.

La réduction de (I) par KBH_4 est réalisable à l'ébullition durant 5 h, dans le méthanol. Elle s'accompagne alors d'une réaction d'échange de la fonction ester et conduit à l'α-cyano β, β-diphénylpropionate de méthyle ($C_{17}H_{15}O_2N$). F 63-64°, Rdt 50 %.

Enfin l'action de $LiBH_4$ sur le composé (I) effectuée à froid dans le tétrahydrofuranne (THF), conduit à (IV), Rdt 55 %.

b. La réduction de (II) ($R = R' = C_6H_5$) par $LiAlH_4$ en solution éthérée, à 0°, conduit à l'α-cyano, β, β-diphénylpropionitrile (V), ($C_{16}H_{12}N_2$), F 84°, Rdt 35-40 %. Il est nécessaire, dans cette opération, de verser l'hydrure dans la solution du composé (II), car l'opération inverse entraîne la réduction partielle des groupements nitriles.

Par l'action de KBH_4, (II) reste inaltéré quelles que soient les conditions opératoires.

Par contre, $LiBH_4$, dans le THF, s'avère être ici l'agent réducteur de choix, Rdt en (V), 65 %.

c. La réduction sélective de la liaison éthylénique du composé (III) ($R = R' = C_6H_5$; $R'' = C_2H_5$) n'à pas été possible par les hydrures précédemment envisagés.

L'action de $LiAlH_4$ conduit au benzhydril$_2$ propanediol$_{1-3}$, ($C_{16}H_{18}O_2$), $É_2$ 165°, par réduction de la double liaison et de la fonction ester : Rdt 70 %.

2. Les essais précédents mettent en évidence les difficultés rencontrées lors de la réduction sélective par les hydrures de la double liaison dans les composés éthyléniques des types (I), (II), (III). Nous avons par la suite étudié leur réduction par le borohydrure double de zinc et de potassium $K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$. Ce dernier réduit à 25° la liaison carbone-carbone des composés (I) et (II) ($R = R' = C_6H_5$).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau A.

La réduction du composé (III) ($R = R' = C_6H_5$), ($R'' = C_2H_5$) n'a pas été possible.

Tableau A.

Composés.	$K_2Zn[Zn(BH_4)_4]_2$.	Solvants.	Rdt (%).
(I) (0,05 mole).............	0,075 mole	Éther	80-85
(II) (0,05 mole).............	0,075 »	Éther + THF	50-55

Ainsi, le borohydrure double de zinc et de potassium réduit exclusivement la liaison éthylénique.

3. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la réduction des composés (I), (II) et (III) en modifiant la nature de R et R'. Nous avons conservé les proportions signalées dans le tableau A, sauf pour les composés (I) (R = para-$CH_3O—C_6H_4$, para-$OH—C_6H_4$ et R' = H), où la concentration en borohydrure a été doublée.

La réduction des composés (I) conduit à des esters nitriles difficiles à isoler et qui ont été caractérisés par saponification ménagée en acide-nitrile, de formule générale (VI).

$$(R)(R')CH—CH(CN)—CO_2H$$
(VI)

Les rendements en acides, calculés à partir des composés (I), ainsi que les points de fusion des acides (VI), figurent au tableau B.

Tableau B.

	C_6H_5.		p-$OH—C_6H_4$.		p-$CH_3O—C_6H_4$.		p-$Cl—C_6H_4$.	
R'..........	H.	CH_3.	H.	CH_3.	H.	CH_3.	H.	CH_3.
Rdt (%)........	65-68	60-65	59-60	55-57	58-60	63-65	65-66	60-65
F (°C).........	101	138	135	124-125	85	113	148-149	119-120

La réduction des dinitriles (II) et des diesters (III) (tableau C), conduit respectivement aux dinitriles (VII) et aux diesters (VIII) de formules générales :

$$(R)(R')CH—CH(CN)_2 \quad \text{(VII)} \qquad (R)(R')CH—CH(CO_2R'')_2 \quad \text{(VIII)}$$

TABLEAU C.

	R.	R'.	R''.	Solvants.	Rdt (%).	F ou E (°C).
(VII).....	C_6H_5	H	–	Éther + THF	46	F 91
	C_6H_5	CH_3	–		61	F 30
(VIII).....	C_6H_5	H	CH_3	Éther	70	$É_2$ 130
	C_6H_5	H	C_2H_5		40	$É_2$ 120

En conclusion, l'étude précédente met en évidence l'intérêt du borohydrure double de zinc et de potassium, comme agent réducteur sélectif en chimie organique. L'action sur les fonctions simples est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

En outre, les résultats importants suivants peuvent être dégagés :

1° La réduction du composé (I) ($R = C_6H_5$, $R' = H$), en amino-alcool [3], par $LiAlH_4$, est beaucoup plus aisée que pour $R = R' = C_6H_5$.

2° La réduction du diester (III), en diester (VIII), n'a pas été possible pour $R = R' = C_6H_5$ et $R'' = C_2H_5$.

3° Enfin, l'influence des substituants en position para sur le radical phényle est beaucoup plus grande pour les dérivés monosubstitués ($R = C_6H_5$, $R' = H$), que pour les dérivés disubstitués ($R = C_6H_5$. $R' = CH_3$).

Nous poursuivons actuellement l'étude de ces composés éthyléniques et, en particulier, leur réduction polarographique.

(1) P. HAGENMULLER et M. RAULT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2758.
(2) KOHLER et REIMER, *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 333.
(3) A. DORNOW, G. MESSWARB et H. H. FREY, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 445.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation d'α-acétoxyesters par action du tétracétate de plomb sur les malonates acides d'éthyle monosubstitués.* Note de MM. **Michel Vilkas** et **Massoud Rouhi-Laridjani**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les malonates acides d'éthyle (I) sont aisément oxydés par le tétracétate de plomb en α-acétoxyacides-esters (II) dont la décarboxylation conduit aux acétoxy-esters (III) avec un rendement variable selon la nature de R.

Les α-acétoxyesters (III) sont peu connus, sauf pour les premiers termes, et ont été préparés jusqu'à présent à partir des acides carboxyliques par l'intermédiaire des dérivés α-bromé, puis α-acétoxylé.

Nous décrivons une nouvelle méthode, basée sur l'oxydation des acides-esters maloniques (I) par le tétracétate de plomb et qui permet de passer en trois étapes des halogénures RX aux acétoxyesters (III). Alors que l'action de ce réactif sur les malonates neutres est assez lente et nécessite plusieurs heures d'ébullition dans le benzène ([1]), ([2]), les malonates acides d'éthyle sont attaqués beaucoup plus rapidement : en 1 h, dans le benzène à 50°, tout l'oxydant a disparu et le produit de réaction est constitué en majeure partie par l'α-acétoxy-acide-ester malonique (II). Celui-ci conduit par décarboxylation vers 200° à l'α-acétoxyester (III), caractérisé pour $R = n\text{-}C_4H_9$ et $n\text{-}C_7H_{15}$ par saponification en l'α-hydroxyacide correspondant.

$$R-CH(CO_2H)-CO_2C_2H_5 \quad \text{(I)}$$

$$R-C(CO_2H)(OCOCH_3)-CO_2Et \quad \text{(II)}$$

$$R-CH(OCOCH_3)-CO_2Et \quad \text{(III)}$$

Nous avons effectué cette réaction avec les malonates acides suivants, eux-mêmes obtenus par hydrolyse alcaline ménagée à froid des malonates neutres avec un rendement de 60 à 80 % :

R	C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	$n\text{-}C_7H_{15}$	$i\text{-}C_4H_9$	$sec\text{-}C_4H_9$	Cyclohexyle
Rdt (% de III par rapport à I)	57	60	82	65	37	35

Mode opératoire. — 15 g de *n*-butylmalonate acide d'éthyle dans 300 ml de benzène anhydre sont additionnés de 39 g de tétracétate de plomb à 90 % (quantité équimoléculaire) qui se dissout rapidement par agitation à 50°. On chauffe 1 h à 50°; au bout de ce temps, l'oxydant est totalement consommé. On reprend par l'éther et l'acide chlorhydrique dilué, décante la couche aqueuse renfermant un précipité abondant de chlorure de plomb, lave à l'eau et sèche sur sulfate de soude.

Après évaporation du solvant, le résidu est transvasé dans un ballon à distiller qu'on chauffe au bain d'air vers 200°. Une fois la décarboxylation terminée, on distille et recueille 9,2 g (60 % de la théorie) d'une fraction $É_{12}$ 100-104°; n_D^{19} 1,421, caractérisée comme étant l'α-acétoxyhexanoate d'éthyle par son analyse élémentaire, son indice de saponification et son hydrolyse alcaline en acide α-hydroxyhexanoïque F 60° [litt. ([3]) : F 60-62°]; amide : F 142-144° [litt. ([4]) : F 140-142°].

Avec R = benzyle on observe un noircissement intense et l'extraction d'un produit propre n'a pas pu être faite.

L'aspect remarquable de cette réaction, qui est l'accélération observée par rapport aux malonates neutres, peut s'expliquer par un mécanisme dont la première étape serait la formation d'une combinaison de plomb tétravalent [5], probablement chélatée (IV) :

O
‖
C—O
R—CH Pb(OAc)₂
C—O
|
OEt
(IV)

La structure énolique de celle-ci doit faciliter ensuite l'attaque inter- ou intramoléculaire par l'acétoxyle, conduisant à un sel de plomb divalent de (II).

Le complexe en question peut également évoluer d'une façon différente. En effet, si l'on ajoute le tétracétate de plomb à la solution benzénique *bouillante* d'un acide-ester malonique on observe un dégagement de gaz carbonique et une forte diminution du rendement en acétoxyacide-ester. L'absence de parties neutres dans le mélange réactionnel nous fait présumer que ce gaz carbonique ne provient pas de la décarboxylation de l'acide ester, mais d'une décomposition du tétracétate de plomb, catalysée par celui-là. L'étude plus approfondie de cette décomposition est en cours.

Au point de vue préparatif, la réaction conduisant aux acétoxy-esters (III) deviendrait rentable surtout si l'on pouvait accéder directement aux acides-esters maloniques substitués (I) par synthèse directe entre un halogénure d'alcoyle et le malonate acide d'éthyle. Nous exposerons, dans une prochaine publication, les premiers résultats de nos efforts dans ce sens.

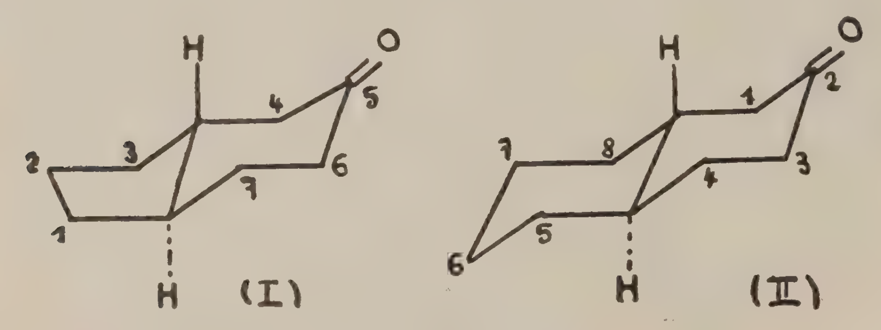
(1) O. DIMROTH et R. SCHWEIZER, *Ber.*, 56, 1923, p. 1375.
(2) G. W. K. CAVILL et D. H. SOLOMON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4426.
(3) C. S. MARVEL et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2838.
(4) *Beilstein*, 3, p. 332.
(5) R. CRIEGEE, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5.* Note de MM. **Robert Granger**, **Henri Técher** et **Jean-Pierre Girard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La constitution du trans-perhydrindanol-5 *e* est établie par application de la réaction de Baeyer-Villiger à l'acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 *e*. L'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5 par le sodium et l'alcool, ou par $LiAlH_4$ ne conduit qu'à l'alcool *e*; la voie catalytique au platine en milieu acétique donne un mélange d'alcool *e* et d'alcool *a* dans le rapport 3 : 1.

La conformation « chaise » de la chaîne cyclohexanique dans le trans-perhydrindane est imposée par le cycle pentagonal, selon une interaction de cycles comparable à celle qui existe dans la trans-décaline. L'étroite analogie de structure entre ces édifices bicycliques trans, doit se répercuter sur les propriétés des deux cétones analogues : trans-perhydrindanone-5 (I) et trans-décalone-2 (II).



L'objet de la présente Note est précisément de comparer l'orientation de la réaction d'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5 avec celle, bien connue, de la décalone-2 [1].

Trans-perhydrindanone-5. — La trans-perhydrindanone-5 a été obtenue en 1957, par R. Granger, P. Nau et Mme J. Nau [2]. Comme deux d'entre nous l'ont signalé [3], elle est plus aisément préparée par désamination nitreuse de l'aminométhyl-3 amino-3 trans-bicyclo-[3.3.0] octane (III).

H — CH_2NH_2 — NH_2 — H → H — O — H

(III) (I)

Acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 e et trans-perhydrindanol-5 e. — Les deux trans-perhydrindanols-5 étaient inconnus. L'un d'entre eux, l'alcool équatorial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonanol-3 α) a été obtenu à partir

de l'acide trans-perhydrindane-carboxylique-5 *e*, de structure certaine, dont la configuration découle du procédé même de synthèse qui suit : la trans-perhydrindanone-5 (I) fixe l'acide cyanhydrique, en donnant le cyano-5 trans-perhydrindanol-5 (IV); liquide $É_{0,5}$ 127-128° (Rdt 68 %).

Celui-ci est déshydraté par le chlorure de thionyle et la pyridine en un mélange de cyano-5 tétrahydroindanes (V et VI) F 37-38°; $É_{13}$ 125°. L'hydratation par chauffage sous reflux avec la potasse alcoolique le transforme en acides α-éthyléniques correspondants (VII et VIII) d'où l'on sépare l'un des isomères F 185° ($\lambda_{max} = 218$ mμ; $\log \varepsilon = 3,992$).

Enfin, l'hydrogénation par le platine d'Adams en milieu acétique donne un mélange des deux acides trans-perhydrindane-carboxyliques-5 isomères (IX et X) F 60°.

L'acide axial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonane-carboxylique-3 β) (IX) contenu dans le mélange a été transformé par épimérisation en acide équatorial (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonane-carboxylique-3 α) plus stable. Pour cela, le mélange est traité par le diazométhane, puis l'ester méthylique est chauffé 8h sous reflux avec une solution méthanolique de méthoxyde de sodium. Après saponification, on n'isole que l'acide équatorial (X) stable F 99-100°, dont l'amide fond à 207-208°.

Le trans-perhydrindanol-5 *e* résulte de l'application de la réaction de Baeyer-Villiger à l'acide *e*.

L'acide (X), traité par le méthyllithium donne naissance à l'éthylone-5 trans-perhydrindane *e* (XI); liquide $É_{23}$ 97°; n_D^{22} 1,4840 (Rdt 81 %). Cette cétone est oxydée par l'acide perbenzoïque en acétate de trans-perhydrindanol-5 *e* (XII); liquide $É_{14}$ 120-123°, n_D^{22} 1,4751. Enfin, après

saponification, on isole le trans-perhydrindanol-5 *e* (XIII) (phényluréthanne F 147°).

H CO$_2$H → H COCH$_3$

H (X) H (XI)

H OCOCH$_3$ H .OH

→ →

H (XII) H (XIII)

Hydrogénation de la trans-perhydrindanone-5. — La connaissance du trans-perhydrindanol-5 *e* (XIII) est suffisante pour identifier le second isomère : trans-perhydrindanol-5 *a* (6 α-bicyclo-[4.3.0] nonanol-3 β).

a. Hydrogénation par l'alcool et le sodium. — La réaction ne conduit qu'au trans-perhydrindanol-5 *e*, liquide É$_{13}$ 111°; phényluréthanne F 147°, avec un rendement très satisfaisant (85 %). Rappelons que la trans-décalone-2 se comporte d'une manière rigoureusement identique, en donnant uniquement l'alcool équatorial (1).

b. Hydrogénation par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. —En milieu éthéré, la trans-perhydrindanone-5 est transformée uniquement en trans-perhydrindanol-5 *e*, avec un rendement de 85 %.

c. Hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique. — Dans ce cas, la réaction conduit, avec un rendement de 92 %, au mélange des deux alcools. Le fractionnement des phényluréthannes montre que le mélange des alcools est constitué par 3 parties d'isomère équatorial (phényluréthanne F 147°), pour une partie d'isomère axial (phényluréthanne F 113°). Dans cette réaction, la trans-perhydrindanone-5 se comporte comme la trans-décalone-2 (I). Le trans-perhydrindanol-5 *a* est épimérisé, par chauffage en présence de sodium, en alcool *e*, ce qui explique le résultat de l'hydrogénation par l'alcool et le sodium.

Cette étude comparative démontre donc l'étroite analogie des deux cétones et, par suite, permet de supposer que celles-ci présentent des conformations très voisines.

(1) W. HÜCKEL, *Ann. Chem.*, 451, 1927, p. 109.
(2) R. GRANGER, P. NAU et Mme J. NAU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 176.
(3) R. GRANGER et H. TECHER, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 474.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le ter-butyl-3 indole et l'échinuline.* Note (*) de M. **Serge David**, transmise par M. Raymond Cornubert.

La préparation, pour la première fois, du ter-butyl-3 indole, nous a permis un premier examen de ses propriétés [1]. Il subit une désalcoylation par l'acide bromhydrique à 48 % à l'ébullition avec dégagement de bromure de butyle tertiaire. Ce liquide difficile à caractériser en petite quantité, a été reconnu par chromatographie de vapeur, avec deux remplissages de colonne différents, (« Apiezon », à 58° et « Ucon polar », à 52°). Avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique [2], nous avons obtenu le précipité jaune caractéristique de la présence de composés faciles à convertir en éthylénique. On n'observe rien d'analogue avec le ter-butyl-2 indole.

R, R', NH, CH_3, $C-CH=CH_2$, CH_3

I

NH, CH_3, $C-CH=CH_2$, CH_3

II

Ceci nous conduit à réexaminer la formule partielle (I) proposée pour l'échinuline [3]. En effet, son dérivé hexahydrogéné, où la chaîne latérale est saturée donne du bromure d'amyle tertiaire dans les mêmes conditions [4]. De l'examen des réactions des autres corps de cette série, les auteurs ont conclu que ce ne pouvait être une réaction de désalcoylation banale d'un oxygène ou d'un azote, mais qu'il devait y avoir une rupture entre carbones très remarquable dans ces conditions. En raison de la propriété analogue du ter-butyle-3 indole, nous considérons qu'il y a lieu d'examiner la formule révisée (II) où le substituant est en position 3 de l'indole :

a. Le test d'Ehrlich. — La coloration violette intense n'apparaît instantanément ni avec l'échinuline ni avec le ter-butyl-3 indole. Cherchant à préparer ce dernier par cyclisation Fischer en présence de chlorure de zinc de la phénylhydrazone du diméthyl-3.3 butanal, nous n'avons obtenu que le ter-butyl-2 indole qui donne une réaction d'Ehrlich intense. On l'observe aussi après un court chauffage de l'isomère en 3 dans l'acide polyphosphorique. Un traitement analogue de l'échinuline conduit à une coloration bleue. Si les auteurs cités ont observé une réaction positive dans l'acide sulfurique concentré, il est bien possible que ce soit l'effet d'une isomérisation préalable.

b. Spectre ultraviolet. — Nos indoles synthétiques et les dérivés de l'échinuline se classent en deux groupes :

1. Le triméthyl-2.5.7 indole, le ter-amyl-2 indole ([7]) et la base obtenue par pyrogénation du sel d'un acide dérivé de l'échinuline hydrogénée ([6]), présentent près du visible un maximum général très voisin de 274 mμ.

2. Le ter-butyl-3 indole, l'échinuline, l'hexahydroéchinuline, les désoxy-échinulines ([5]), bases qui en dérivent dans des conditions qui n'isomérisent pas le ter-butyl-3 indole, présentent le maximum correspondant au voisinage de 280 mμ (± 2 mμ).

Ces faibles variations sont très visibles sur les figures où sont portés des spectres appartenant aux deux types.

Les composés du groupe 2 donnent une réaction d'Ehrlich faible ou nulle. Ceux dont la chaîne latérale est saturée sont désalcoylés par l'acide bromhydrique. Nous pensons qu'ils ont la même formule partielle du type (II). Ceux du groupe 1 donnent la réaction d'Ehrlich et ne sont pas désalcoylables. La base de pyrogénation aurait donc une structure du type (I), provenant d'une isomérisation au cours de la pyrogénation, qui n'est pas invraisemblable. Le chauffage du ter-butyl-3 indole à 400° fait apparaître des produits à réaction d'Ehrlich positive.

Nous nous proposons de voir si les réactions d'ouverture par oxydation du cycle indolique, et de copulation avec les diazoïques, qui sont en faveur de la structure (I) pour l'échinuline, peuvent s'accompagner d'isomérisation sur notre composé modèle.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) M. A. Colle et S. David, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2226.
([2]) G. Deniges, *ibid.*, 126, 1898, p. 1277.
([3]) C. Casnati, A. Quilico et C. Cardani, *Gazz. chim. ital.*, 90, 1960, p. 451.
([4]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 85, 1955, p. 211.
([5]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 88, 1958, p. 125.
([6]) A. Quilico, C. Cardani et F. Piozzi, *ibid.*, 85, 1955, p. 3.
([7]) J. Monnier, *Thèse*, Nancy, 1959.

(*Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de Chimie organique.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'hydrocarbures saturés bicycliques par un catalyseur au platine sur support acide.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Le méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane et le bicyclo-[3.2.1] octane, au contact du platine déposé sur silice-alumine, à 250°, donnent un mélange d'hydrocarbures saturés bicycliques. On retrouve les structures déjà obtenues par isomérisation des oléfines correspondantes sur le catalyseur silicophosphorique, ce qui confirme le mécanisme d'action des catalyseurs bifonctionnels.

Nous avons étudié l'isomérisation de deux hydrocarbures bicycliques par le platine déposé sur silice-alumine.

Le méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane (II) est préparé par hydrogénation totale du produit de la synthèse diénique entre le cyclopentadiène et l'acroléine, selon [1] et [2].

Le bicyclo-[3.2.1] octane (III) est le produit d'hydrogénation du bicyclo-[3.2.1] octène-2, lui-même préparé par déshydratation isomérisante de l'hydroxyméthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane par l'acide phosphorique, selon [3]. Le bicyclo-[3.2.1] octène brut obtenu a été purifié par recristallisations dans l'acide acétique, puis le carbitol, et sublimation, jusqu'à une pureté supérieure à 99 % à la chromatographie (F 131°).

Ils ont été injectés, purs, ou en solution à 20 % dans le benzène, dans un réacteur [4] contenant 22,5 mg de platine déposé sur 2,25 g de silice-alumine à 6 % d'alumine, et dilué par 10 g d'alumine, maintenu à 250°C. Pour une vitesse de liquide de 6 ml/h, le temps de contact est de l'ordre de 1 mn.

Dans ces conditions expérimentales, alors qu'ils restent pratiquement inchangés par passage sur platine-alumine, sur silice-alumine, ou sur alumine, ces carbures sont fortement isomérisés par le platine-silice-alumine. Les catalysats contiennent, à côté d'une faible quantité d'aromatiques en C_8, quatre constituants principaux que nous avons identifiés aux hydrocarbures bicycliques suivants, d'après les temps de rétention à la chromatographie en phase vapeur (phtalate de nonyle, 130°) :

(I) : Méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptane;

(II) : Méthyl-2 bicyclo-[2.2.1] heptane ou méthyl-7 bicyclo-[2.2.1] heptane (II');

(III) : Bicyclo-[3.2.1] octane ou bicyclo-[2.2.2] octane (III');

(IV) : Bicyclo-[3.3.0] octane.

La composition de deux catalysats typiques est donnée par le tableau ci-dessous :

Hydrocarbure de départ.	Catalysat (%). (I).	(II) + (II').	(III) + (III').	(IV).	Aromatiques.
(II)	45	40	5	5	5
(III)	2	6	70	20	2

Le constituant (I) a pu être séparé par distillation (pureté 93 %). Son spectre infrarouge est superposable à celui d'un méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptane authentique ([5]). Le méthyl-1 bicyclo-[2.2.1] heptène-2 a été trouvé dans les produits d'isomérisation des oléfines bicycliques en C_8 ([5]).

Ainsi, les carbures saturés bicycliques, sur ce catalyseur et les oléfines correspondantes, sur les catalyseurs acides ([6]), ([7]), subissent les mêmes transformations structurales. C'est un argument supplémentaire en faveur du mécanisme déjà proposé ([1]), ([8]) pour l'isomérisation des hydrocarbures saturés sur les catalyseurs bifonctionnels par l'intermédiaire d'oléfines :

$$\text{saturé}_1 \overset{\text{(métal)}}{\rightleftharpoons} \text{oléfine}_1 + H_2 \overset{\text{(support)}}{\rightleftharpoons} \text{oléfine}_2 + H_2 \overset{\text{(métal)}}{\rightleftharpoons} \text{saturé}_2.$$

Ce mécanisme conduit au schéma réactionnel suivant :

(I) ⇌ (II) ⇌ (III) ⇌ (IV)

(II) ⇌ (II′) ; (III) ⇌ (III′)

en admettant pour la réaction (III) ⇌ (IV) l'intermédiaire d'un ion carbonium non classique ([7]).

Bien que nous n'ayons pas pu séparer les couples (II)+(II′) et (III)+(III′) par chromatographie, les analyses effectuées (ci-dessus) montrent clairement que les réactions directes sont bien celles du schéma théorique : (I) ⇌ (II), (II) ⇌ (III) et (III) ⇌ (IV), en effet :

— A partir de (II), on obtient surtout (I);

— (III) se transforme principalement en (IV);

— (III) fournit 6 % de (II), mais seulement 2 % de (I), alors que l'équilibre (I) ⇌ (II) correspond certainement à plus de 50 % de (I), ce qui prouve la filiation : (III) → (II) → (I).

La seule différence entre l'isomérisation des saturés sur le catalyseur bifonctionnel et celle des oléfines sur le catalyseur acide est d'ordre quantitatif : les oléfines donnent très rapidement la structure (IV), la plus stable ([7]), tandis que les saturés réagissent ici plus difficilement. L'étape la plus lente est la transformation (II) ⇌ (III). Il faut remarquer qu'elle est la seule qui fasse intervenir un carbonium primaire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) O. Diels et K. Alder, *Ann. Chem.*, 460, 1928, p. 98.

(2) N. D. Zelinski, B. A. Kazanski et A. F. Plate, *Ber. der. deut. Chem. Gesel.*, 66 B, 1933, p. 1415.

(3) K. Alder, H. Krieger et H. Weiss, *Ber. der. deut. Chem. Gesel.*, 88, 1955, p. 144.

(4) R. Maurel et J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 930.

(5) M. Blanchard, Communication personnelle.

(6) J. E. Germain et M. Blanchard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3301.

(7) J. E. Germain et M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 473.

(8) G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken et A. G. Oblad, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1953, p. 134.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences, Lille.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence et l'âge d'un granite à hypersthène d'affinité charnockitique dans le massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M. **Gérard Guitard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les terrains profonds du massif de l'Agly, appartenant au domaine nord-pyrénéen, sont essentiellement formés de gneiss et de migmatites renfermant des massifs de granite d' « anatexie » ([1]).

Nous avons récemment reconnu ([2]) dans la partie orientale du massif une série de métamorphisme général constituée par les gneiss de Caramany à la base et les gneiss de Belesta au sommet. Les gneiss de Caramany sont à grenat et hypersthène et leur faciès métamorphique correspond au faciès granulite d'Eskola. Ils sont de plus très fortement tectonisés (gneiss syntectoniques à linéations) suivant un régime de plis couchés isoclinaux, d'amplitude décimétrique ou métrique, orientés Nord-Nord-Est. Au sein de ces gneiss on a identifié deux niveaux principaux de cipolins, l'un dans les gneiss de Belesta, l'autre dans les gneiss de Caramany.

La présence de gneiss appartenant au faciès « granulite » nous a conduit à examiner en détail les massifs de granite profonds. L'un de ces massifs, le granite d'Ansignan, s'est révélé être, à l'affleurement et au microscope, un granite à grenat ([1]) où l'hypersthène est un minéral très fréquent.

Le granite d'Ansignan affleure dans la partie occidentale du massif de l'Agly depuis le Sud-Ouest de Felluns jusqu'au Sud de Caramany sur une longueur Est-Ouest de 9 km. Au Sud il disparaît sous la couverture mésozoïque qui transgresse le massif ancien; au Nord au contraire il passe à une vaste zone de migmatites grenatifères. C'est un granite de grain grossier où l'on peut reconnaître trois entités pétrographiques ayant souvent une disposition en gros bancs ou litée :

— un faciès de granite porphyroïde, le plus répandu, est caractérisé par de grandes orthoses ([3]) idiomorphes avec oligoclase, grenat, hypersthène, biotite et quartz. Parfois le grenat disparaît alors que l'hypersthène associé à la biotite devient très abondant (La Palmade) et que les feldspaths potassiques prennent une couleur jaune verdâtre (cassonade ?). Cette roche évoque les célèbres « arendalites » de Norvège;

— un faciès leucocrate, souvent surchargé de grenats et où l'hypersthène est rare;

— un faciès basique, de grain habituellement moins grossier, qui est une quartz-diorite à hypersthène et andésine passant localement à des gabbros noritiques. Ces formations, parfois chargées d'ilménite, de disposition franchement litée, sont analogues aux gneiss à hypersthène et ilménite de la série métamorphique ([2]).

La disposition d'ensemble du massif granitique est stratoïde et concordante avec les assises gneissiques. Au Sud de Caramany, le granite dont

la masse s'amincit vers l'Est, passe latéralement aux gneiss du faciès « granulite ». Cette disposition, l'existence d'une véritable relique stratigraphique (« ghost stratigraphy ») conservée sous forme d'enclaves et de septa, la disposition habituellement litée des divers faciès dont l'orientation est concordante avec celle des terrains encaissants, prouvent la mise en place, par remplacement, du massif granitique. Les terrains remplacés appartiennent, en tout ou en partie, aux gneiss de Caramany à hypersthène et grenat. Il y a donc équilibre paragénétique entre le granite et les terrains encaissants appartenant tous deux à la catazone de haut degré. Ceci confirme l'isozonalité des granites profonds dans les Pyrénées orientales [3].

La fréquence de l'hypersthène dans le granite d'Ansignan et sa position au sein d'une série de gneiss de faciès granulite suffisent à prouver *l'affinité charnockitique* de ce massif grenu si l'on considère que les charnockites *sensu stricto* sont des granites à hypersthène (birkremite). De telles roches, jusqu'ici inconnues en France, sont rares en Europe (Norvège, Finlande).

La mise en place du granite d'Ansignan s'est opérée en régime surtout statique, comme en témoignent l'aspect idiomorphe ou subidiomorphe des feldspaths et la présence de grands pœciloblastes de grenats, atteignant jusqu'à 10 cm, dont l'aspect évoque les taches de cordierites de quelques granites du Massif Central. Si les enclaves du granite montrent souvent des plis, ceux-ci ont un style et une orientation conformes à ceux de la série gneissique encaissante et sont donc conservés dans le granite post-tectonique à l'état de relique.

Les massifs de charnockite sont généralement en liaison avec des orogènes précambriens. Ce n'est pas le cas du massif d'Ansignan dont l'âge paléozoïque, et très probablement hercynien, a pu être prouvé. En effet, le granite à hypersthène remplace une série gneissique antérieurement plissée (*cf.* ci-dessus). Or le plissement dans les gneiss, qu'on retrouve dans les enclaves du granite, a pu être suivi dans la couverture paléozoïque du massif gneissique jusque dans l'Ordovicien supérieur avec même style tangentiel et même orientation (axe de plis et de linéation Nord-Nord-Est). Le granite d'Ansignan est donc post-tectonique par rapport à cette phase de plissement, bien connue également dans la zone axiale voisine où l'âge hercynien est certain [4].

En conclusion l'existence d'un massif de granite à hypersthène dans l'Agly confirme bien l'individualité pétrographique du domaine nord-pyrénéen par rapport à celui de la zone axiale.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) E. Raguin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 11-35.

(2) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2385.

(3) G. Guitard, E. Raguin et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Min. Cris.*, 83, 1960, p. 48-56.

(4) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960 (sous presse).

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *L'extension du Bajocien sur la bordure septentrionale du bassin de Paris.* Note (*) de MM. **Alexis Bouroz** et **Antoine Bonte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux sondages profonds en Picardie (Vermandovillers et Coulonvillers) ont montré, entre Bathonien et Paléozoïque, des formations marines attribuables au Bajocien moyen.

Le Service géologique des Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais a fait exécuter, au cours des dernières années, une série de seize sondages pour reconnaître la structure du Paléozoïque et la présence éventuelle de Houiller dans le Synclinorium de Dinant, en France. Parmi ceux-ci, quatorze sondages ont été creusés dans la région de Doullens où un synclinal houiller a pu être localisé [1]; les deux autres, Vermandovillers et Coulonvillers (Somme), dont il va être question ici, ont été placés en vue de résoudre le problème plus général de la limite sud du Synclinorium de Dinat *sensu stricto*.

Presque tous ces sondages ont été creusés en carottage continu au diamant, ce qui a permis des observations précises, aussi bien dans le Secondaire que dans le Primaire, dont la reconnaissance était l'objectif principal de la campagne.

La traversée des morts-terrains a apporté sur la composition et la distribution du Jurassique des résultats extrêmement intéressants qui feront l'objet de Mémoires ultérieurs. Notons toutefois dès maintenant que l'ensemble du Jurassique a donné lieu à des corrélations précises, d'une part avec les affleurements de l'Est et du Boulonnais, d'autre part avec les sondages anciens de Péronne, Saigneville et Amiens [2].

Le Bathonien, en particulier, traversé dans tous les sondages, présente les trois faciès caractéristiques de la bordure nord-orientale du bassin de Paris (supérieur : oolithique; moyen : récifal, non oolithique; inférieur : oolithique, gréseux et argileux) avec des nuances qui établissent la transition entre Aisne, Ardennes et Boulonnais.

La plupart des sondages ont atteint le Palézoïque directement sous ce Bathonien classique; mais les sondages de Vermandovillers et de Coulonvillers ont apporté un élément nouveau sous la forme d'une intercalation de type Dogger, entre Bathonien et Primaire.

A Vermandovillers notamment, sous un Bathonien inférieur oolithique, puis marno-gréseux à débris ligniteux, épais de 16,85 m (615,15 à 632), la sonde a traversé les formations suivantes entre 632et 633,90 :

— calcaire oolithique à oolithes pulvérulentes, gris clair ou jaunâtres et à débris organiques (Lamellibranches, Entroques, Polypiers);

— à 633, lumachelle jaunâtre à Ostréidés (niveau à *Ostrea acuminata*);

— à 633,80, calcaire à Polypiers.

Ces faciès, malgré leur faible épaisseur totale (1,90 m), représentent de façon indubitale le sommet du Bajocien moyen, dans le sens généralement admis pour la région ([3]), ainsi qu'il apparaît dans la région de Mézières où les récifs à Polypiers sont surmontés par des lumachelles rougeâtres à *Ostrea acuminata*.

A Coulonvillers, la présence de calcaire à Polypiers à 435,70, sous des marnes gris foncé plus ou moins gréseuses et immédiatement au-dessus du Primaire atteint à 435,76, confirme la légitimité de cette interprétation.

On se trouve ainsi en présence de deux témoins de l'avancée extrême du Bajocien dont les rivages ont été débordés par la transgression bathonienne.

On ne sait pas encore si le Bajocien existe sous le Boulonnais, ni sous quelle forme il se présente, s'il existe. Mais, pour le moment, les éléments apportés par les deux sondages de Vermandovillers et de Coulonvillers permettent de poser deux jalons importants entre le Bajocien des Ardennes et celui de Normandie.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
([1]) A. Bouroz, *Ann. Soc. géol. Nord*, 80, fasc. 2, 1960.
([2]) E. Leroux et P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord*, 60, 1935, p. 70.
([3]) A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 148, tableau C.

(*Service géologique des Houillères du Nord et du Pas-de-Calais,*
et Laboratoire de Géologie appliquée
de la Faculté des Sciences de Lille.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de sphérules cosmiques dans des roches sédimentaires.* Note (*) de M. **Yves Gourinard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1877, John Murray [1], décrivant les dépôts de mer profonde qui venaient d'être recueillis par le *Challenger*, montra qu'on pouvait en extraire, au moyen d'un barreau aimanté, de petites particules parfaitement sphériques, et dont le diamètre est le plus souvent compris entre 30 et 300 μ. Leur surface est constituée par une couche brillante d'oxyde de fer magnétique, tandis que leur noyau est en fer, avec parfois du nickel et du cobalt. A l'exception des plus petites, elles ont presque toujours une petite dépression, en un point de la surface de la sphère.

Comme les météorites ferreuses subissent une véritable combustion pendant le trajet à travers l'atmosphère, elles se couvrent d'une couche d'oxyde magnétique; or cette couche se trouve être absolument semblable à celle de ces particules sphériques; Murray pensa donc que les particules en question provenaient de la solidification rapide, dans la haute atmosphère, de gouttelettes de fer arrachées à des météorites ferreuses, au cours de leur fusion partielle; il les nomma en conséquence « sphérules cosmiques ».

Depuis, plusieurs astronomes ont récolté de telles sphérules, généralement dans les particules solides obtenues comme résidus de fusion de la neige. Ces récoltes sont presque toujours plus abondantes après les grandes pluies d'étoiles filantes, ce qui prouve bien l'origine cosmique de la plupart de ces sphérules. Des photographies de ces corpuscules, dues à Warren J. Thomsen, ont paru en 1953 dans *Sky and Telescope*.

Les croisières océanographiques récentes ont retrouvé en abondance ces sphérules cosmiques dans les dépôts de mer profonde.

H. Pettersson [2], au moyen d'un séparateur électromagnétique puissant, a récolté entre plusieurs centaines et plusieurs milliers de sphérules par kilogramme de sédiment, dans les argiles rouges de grande profondeur du Pacifique. Comme ces récoltes ont été obtenues à tous les niveaux des longues carottes provenant de l'expédition de *l'Albatross* (1947-1948), et comme ces carottes incluent des dépôts vieux d'une dizaine de millions d'années, on peut donc dire que ces sédiments à sphérules cosmiques s'accumulent, à vitesses excessivement faibles, depuis à peu près le milieu de l'époque pliocène, pour le moins.

Au cours de la croisière de la *Galathea* (1950-1952), un « rateau magnétique » ratissa environ 45 000 m² de grands fonds et recueillit plusieurs centaines de sphérules, dont plusieurs atteignaient des dimensions millimétriques. Il fut donc possible d'y tailler des lames minces qui montrèrent la présence, en plus de la magnétite et des ferronickels, de divers matériaux

connus des météorites (carbure de nickel, lamelles de graphite, pentlandite, etc.). Ces faits confirment donc l'origine cosmique des sphérules [3].

Jusqu'à présent, par conséquent, les sphérules cosmiques ont été obtenues à partir de deux sources : les précipitations atmosphériques (généralement les neiges ou les glaces), et les boues des grands fonds océaniques, qui sédimentent très lentement. Bien que l'abondance des sphérules ainsi trouvées ait souvent surpris les observateurs, il leur a paru inutile d'entreprendre de les rechercher dans les roches sédimentaires ou dans les sédiments autres que ces boues bathypélagiques, car chaque sphérule y serait « emballée dans une énorme quantité de matériel terrestre » [([2]), p. 126)].

Nous avons, malgré tout, entrepris cette recherche apparemment vouée à l'échec, parce qu'il n'était pas absolument exclu que les quantités de sphérules formées aient pu être plus importantes dans le passé géologique.

Après de longs tâtonnements, nous avons été conduit à abandonner les appareillages électromagnétiques à champ puissant, mais où les particules du sédiment traversent le champ magnétique à l'état de suspension dans un courant liquide; nous avons finalement atteint notre but en faisant sédimenter les particules dans une masse d'eau immobile, le triage s'effectuant simplement, au cours de la chute des particules, dans l'entrefer d'aimants permanents.

Avec cet appareillage extrêmement simple, nous avons d'abord commencé à étudier les argiles pliocènes des environs d'Alger, qui doivent être à peu près du même âge que les plus anciens sédiments examinés par H. Pettersson. Ces argiles pliocènes nous ont effectivement fourni des sphérules, mais il semble qu'on puisse dès maintenant avancer que leur taille moyenne est inférieure à celle des sphérules des boues plio-actuelles du Pacifique (la classe de 10 à 20 μ serait la plus répandue). Leur abondance paraît en outre plus considérable : on aurait environ de 100 à 400 sphérules par kilogramme d'argile, c'est-à-dire de 5 à 10 fois moins que dans les boues rouges, alors que la vitesse de sédimentation de ces argiles pliocènes d'Alger semble être de 50 à 100 fois supérieure à celle des boues rouges, puisque leur épaisseur dépasse 500 m.

Ce premier résultat nous a conduit à étendre immédiatement nos investigations à des roches plus anciennes. Un échantillon de marnes très calcaires rapportées à la partie supérieure de l'étage bajocien et récoltées à Tagremaret (Dominique Luciani, Oranie) par J. Lucas, nous a également fourni des sphérules, mais en proportion qui semble nettement moins forte, si on la rapporte à la masse totale de la roche (quelques dizaines par kilogramme tout au plus).

Comme les données concernant les âges absolus ne permettent pas encore de déterminer véritablement les vitesses de sédimentation de ces marnes, il est prématuré de conclure à une variation du nombre de sphérules formées en un même temps, aux diverses époques, d'autant plus qu'il n'est pas encore certain que leur sédimentation n'est pas perturbée par

des facteurs océanographiques locaux, même au grand large, ou par des remaniements sélectifs.

Ces premiers résultats nous incitent cependant à entreprendre une étude systématique de la question; en effet s'il existait, au cours des temps géologiques, des variations dans l'abondance des sphérules ou dans la répartition de leurs tailles, on pourrait ainsi définir des repères stratigraphiques exceptionnels : ils seraient strictement contemporains et, en outre, les corrélations ainsi obtenues pourraient s'étendre à toute la surface de la planète.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) J. Murray, *Proc. roy. Soc. Edimb.*, 9, n° 96, 1876-1877, p. 247.

(2) H. Pettersson, *Scientific American*, février 1960, p. 123-132.

(3) A. F. Brunn, E. Langer et H. Pauly, *Deep-sea Research*, 2, n° 3, avril 1955, p. 230-246.

(*Faculté des Sciences d'Alger.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Minéralisations hydrothermales et structures centrées.* Note (*) de M. **Hubert Pélissonnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'observation des grands gisements andins suggère à l'auteur des relations entre la concentration minérale et des structures centrées qui peuvent être, soit des necks, soit des dômes.

Dans tout écoulement, l'intensité de la circulation, autrement dit le flux, est maximale dans les zones où la section offerte à l'écoulement est minimale.

Ce principe d'hydrodynamique est susceptible de s'appliquer aux circulations hydrothermales qui engendrent, selon les conceptions classiques, de nombreux gisements de substances variés. On conçoit que le dépôt en un point puisse être influencé par le flux local de solutions : plus le flux est grand, plus le dépôt a la possibilité d'être important; *ainsi les zones favorables seraient situées aux nœuds de la section offerte à l'écoulement.* Il nous paraît même que c'est une condition nécessaire pour la formation des *gros* gisements, si l'on admet que les solutions sont diluées et que le contenu métallique d'un gisement important ne peut être trouvé que par le lessivage préalable d'un tonnage considérable de roches à faible teneur. Cette condition n'est toutefois pas suffisante, car le dépôt exige non seulement le passage de solutions, mais encore la précipitation des éléments dissous; cette précipitation se fait par variations des paramètres physico-chimiques, non nécessairement liées aux maximums du flux.

La recherche des zones favorables découlant du principe posé est relativement simple : les sections minimales sont au moins limitées dans toutes les directions, de sorte que le chenal prend la forme d'un trou ou d'un tube; *la structure est centrée.*

Nous avons déjà attiré l'attention sur des structures centrées d'origine tectonico-sédimentaires — les paléinsules [1] — auxquelles paraissent nettement liés certains grands gisements. Nous en avions tiré argument pour une origine hydrothermale de ces gisements.

Un examen des principaux gisements andins vient confirmer l'importance des structures centrées dans des gisements typiquement hydrothermaux et justifier l'hypothèse faite.

On peut distinguer schématiquement deux types de structures, d'ailleurs souvent liés :

Premier type : Neck. — Le gisement est installé sur une ou plusieurs structures circulaires emboîtées d'origine subvolcaniques.

Ressortissent à ce type surtout les « porphyry coppers » du grand géosynclinal andin argentino chilien : du Sud au Nord Braden (Chili), Disputada

(Chili), El Salvador (Chili), Toquepala (Pérou). Mais on peut y joindre Cerro de Pasco (Pérou) de chimisme très différent (plomb, zinc, argent, cuivre) et certains gisements stannifères de Bolivie, tels que Llallagua.

Tantôt la minéralisation se loge à l'intérieur de la structure (Toquepala, Llallagua), tantôt elle se dispose en couronne à l'extérieur (Braden) ou à cheval sur le contact (El Salvador, Cerro de Pasco).

Lorsque la couverture sédimentaire n'est pas trop oblitérée par l'altération hydrothermale, il est possible d'y reconnaître un mouvement anticlinal (El Salvador, Llallagua).

Dans le détail, la minéralisation est souvent filonienne passant au stockwerk et à l'imprégnation diffuse dans les zones intimement fracturées. Dans les parties supérieures et sur les bords des intrusions peuvent se rencontrer des brèches richement minéralisées, à éléments très anguleux, imparfaitement cimentées, qui paraissent correspondre à des phénomènes d'effondrement consécutifs à la mise en place des corps volcaniques (Braden, Disputada, Llallagua). Dans d'autres cas, les zones enrichies sont liées à un système filonien contenu dans la structure volcanique et s'ouvrant vers la surface (Cerro de Pasco, Llallagua).

Deuxième type : Dôme ou brachyanticlinal. — L'élément le plus apparent est la forme en dôme ou brachyanticlinal de la couverture sédimentaire.

Pour certains distincts, comme Huanuni (étain, Bolivie), aucune manifestation de roche intrusive ne vient accompagner l'ombilic de la couverture. Ce cas est rare. En général la couverture est traversée par des intrusions en forme de dykes : Huaron (Pérou) Morococha (Pérou) ou en forme de neck : également Morococha, Colquijirca (Pérou), San Cristobal (Pérou). Mais ici le neck ne joue pas le rôle principal dans la localisation du minerai.

La minéralisation est normalement en filons perpendiculaires au grand axe de la structure (Huaron, Morococha, Huanuni), recoupant à la fois couverture et dykes; quelquefois en amas ou « mantos » de substitution dans certains horizons privilégiés; Colquijirca, quartier d'Ombla à Morococha, quartiers Barnabé et Sévilla à Huaron.

Necks et anticlinaux étant souvent associés, la distinction entre les deux types se fonde surtout sur la position de la minéralisation par rapport aux structures et doit trouver son origine dans une différence de répartition de la fracturation due à la mise en place de la structure, plus explosive dans le premier cas, plus souple et plus progressive dans le second.

On doit remarquer aussi que le chimisme de la minéralisation n'est pas lié au type structural : ainsi les gisements voisins de Cerro de Pasco et de Huaron classés dans des types différents ont-ils des minéralisations très semblables; à l'inverse des gisements de structures voisines comme Cerro de Pasco, Llallagua et Braden sont minéralogiquement très différents.

En reliant les observations qui viennent d'être sommairement décrites à celles de Wisser (²) pour l'Amérique du Nord où 107 districts présentent la structure en dôme et à nos propres observations sur les structures paléinsulaires, il apparaît nettement que *les structures centrées sont un caractère constant des grands gisements hydrothermaux;* le caractère de nécessité posé dans les prémisses n'est pas loin d'être démontré.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1691.

(²) E. Wisser, *Relation of the ore deposition to doming in the North america Cordillera* (*Geol. Soc. of America*, 1960, Mémoire 77).

(*Laboratoire de Géologie appliquée, École des Mines, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Migration expérimentale du fer dans les sédiments marins.* Note (*) de M. **Maurice Gennesseaux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Des expériences pédologiques faites *in vitro* ([1]) avaient montré qu'une solution aqueuse percolant à travers une terre enrichie en glucose, entraîne des quantités notables de fer. Parallèlement, Cl. Lalou ([2]) a signalé, dans ses études expérimentales sur la production de carbonate de calcium en milieu marin, la présence de composés de fer dans les solutions de culture et dans les cristallisations de surface.

J'ai repris des expériences similaires, dont je décrirai ici sommairement le protocole : des vases marines actuelles et anciennes, à forte concentration en argile, sont placées dans des aquariums en verre et recouvertes d'eau de mer glucosée à 1 %, sous une épaisseur de quelques centimètres.

Au bout de quelques jours d'exposition aux conditions ambiantes de lumière et de température du laboratoire, l'activité bactérienne provoque, au sein du sédiment, un net dégagement de CO_2, résultant de la destruction du glucose. Il se forme à la surface du liquide un voile irisé. Puis la solution devient rouge, coloration de plus en plus intense due à une fine suspension d'hydroxyde de fer, qui enrichit également le voile superficiel. En fin d'expérience, l'activité des bactéries réductrices des sulfates devient brutalement prédominante, transformant les composés ferreux de la solution en monosulfures de fer qui se déposent sur les parois.

Les expériences faites jusqu'à présent montrent que la concentration maximale des eaux en fer (dissous et colloïdal) peut atteindre 65 mg./l. D'autre part, cette concentration dans le voile formé à la surface du liquide, est parfois de l'ordre de 10 %. Toutes les cultures faites jusqu'à présent sur des vases marines ont donné lieu, au bout d'un temps plus ou moins long dépendant de l'activité bactérienne, à la migration d'une quantité variable de fer du sédiment dans le liquide surnageant (sous forme colloïdale ou sous forme dissoute).

Le déroulement de ce phénomène est complexe et nos études visent à éclaircir les points obscurs de ce mécanisme. On peut se demander en effet :

1° Sous quelle forme le fer libéré dans l'eau de mer se trouvait dans le sédiment ? Il paraît peu probable que les minéraux ferrifères puissent être si rapidement attaqués. L'apport le plus abondant vient probablement des molécules d'hydroxyde de fer adsorbées à la surface des argiles, ainsi que des ions fer liés aux produits de décomposition de la matière organique (humates par exemple), dont les liens sont les plus faciles à rompre. Nous avons noté, en effet, au sein du sédiment, un potentiel électronégatif (E_h) extrêmement élevé, de l'ordre de 500 mV, qui peut justifier ces désorbtions et dissociations. Debyser ([3]) avait montré qu'en milieu fortement réducteur,

la glauconie pouvait également être altérée. Le fer dissous dans l'eau interstitielle des sédiments ne représenterait qu'un apport minime, sa solubilité restant faible aux pH habituels.

2° Quel est le mode de transport ? Nos expériences montrent que la majeure partie du fer déplacé ne se trouve pas sous forme dissoute (ionique) mais sous forme franchement colloïdale. Il paraît certain que le dégagement gazeux de CO_2 joue un rôle prépondérant. En fait, si une mobilisation du fer peut avoir lieu dans le sédiment, sous des conditions spéciales, seul le courant ascendant de CO_2 est susceptible de l'entraîner vers la partie superficielle et de le concentrer dans l'eau de mer surnageante. Quand tout le milieu devient réducteur (fin du dégagement de CO_2), la concentration en fer cesse d'augmenter. A l'intérieur du sédiment, le fer « mobilisable » restant se bloque à l'état de monosulfures de fer, lesquels peuvent évoluer jusqu'à la pyrite. Dans ce transport, la porosité du sédiment représente donc un facteur important.

3° Quelle quantité de fer peut être ainsi libérée de la vase ? : dans les conditions de nos expériences actuelles, où le dégagement gazeux cesse au bout de quelques jours, nous avons pu exprimer jusqu'à 1 % du fer total contenu dans le sédiment, Mais il est probable que la contribution de la vase à partir d'une certaine profondeur reste faible. D'autre part, un apport nouveau de matière organique est susceptible de recréer un nouveau cycle [2].

4° L'étude poussée de ces phénomènes permettra peut-être d'émettre une hypothèse sur le mode de formation des oolithes ferrugineuses du bassin minier de Lorraine. La concentration en calcium et fer de celles-ci pourrait s'expliquer par la mobilité de ces éléments, que nous avons mise en évidence dans nos expériences. L'abondance de couches marneuses (d'où provient le fer) et celle de coquilles laissant supposer une forte concentration en matière organique rapprocheraient encore les conditions régnant alors, de celles de nos expériences. Il s'agirait dans ce cas d'une diagénèse contemporaine du dépôt des sédiments argileux, puisque la compaction dans les zones profondes interdit la migration.

Nous pourrons peut-être, par cette mobilité, expliquer également la concentration du fer en certains points préférentiels du sédiment, à l'intérieur de certaines coquilles par exemple.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
(1) St. Hénin et R. Bétrémieux, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1393.
(2) Cl. Lalou, *Ann. Inst. Océan.*, 33, n° 4, 1957.
(3) J. Debyser, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Géologie sous-marine, Sorbonne et Station océanographique de Villefranche-sur-Mer.*)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Prospections et levés cartographiques des biocénoses benthiques en eaux côtières françaises.* Note (*) de M. **Julius Ernst**, présentée par M. Jacques Bourcart.

A l'aide de l'avion sous-marin Rebikoff des surfaces importantes ont pu être prospectées en plongée et la cartographie directe des biocénoses des fonds durs entreprise, dans les régions de Cannes, Quiberon et Roscoff.

De nombreuses plongées en scaphandre autonome effectuées dans des régions marines variées, m'ont permis de constater combien il est difficile et souvent pénible d'obtenir une vue d'ensemble à peu près fidèle des biocénoses du fond et de leur étendue, même après un grand nombre de plongées.

En effet, les descentes en scaphandre n'ont la plupart du temps, qu'un caractère de sondages, surtout en plus grande profondeur où le biologiste ne peut prospecter, chaque fois, qu'une surface très restreinte. L'exploration de surfaces plus importantes, pour étudier la répartition des organismes ou pour lever une carte des biocénoses demanderait donc des centaines, sinon des milliers de plongées successives, travail épuisant et rapidement rebutant.

L'avion sous-marin mis au point par D. Rebikoff [1] apporte une solution à ces difficultés. Il permet au plongeur de parcourir des distances relativement importantes et de prospecter des surfaces considérables.

Son emploi m'a donc paru indispensable pour la cartographie des biocénoses des fonds rocheux, à faible profondeur, qui présente un intérêt à la fois scientifique et pratique, en particulier pour l'utilisation industrielle des algues marines [2]. Ce sont précisément les difficultés techniques s'opposant à sa réalisation qui ont retardé jusqu'alors le relèvement cartographique des biocénoses des fonds durs.

Les prospections que j'ai pu effectuer avec un prototype de l'appareil au large de Cannes (Méditerranée), autour de la presqu'île de Quiberon (Atlantique) et dans la région de Roscoff (Manche), m'ont convaincu de son efficacité exceptionnelle pour des recherches biologiques dans les 50 premiers mètres accessibles en plongée autonome.

Les explorations détaillées effectuées autour des îles de Lerins au large de Cannes et autour de la presqu'île de Quiberon ont été précédées de vols aériens de reconnaissance durant lesquels des photos en couleurs ont été prises pour délimiter globalement les biocénoses du fond, au moins dans les couches superficielles de la mer.

Après ou parallèlement à ces vols aériens, des vols sous-marins ont été effectués selon des lignes droites préétablies sur la carte pour préciser les limites des diverses biocénoses caractérisées par la prédominance de différentes espèces.

Dans les environs de Cannes, la plus grande partie du fond marin est couverte de vastes prairies de *Posidonia oceanica* (L.) Delile qui s'étendent de la surface à une profondeur de 35 à 45 m. Sur les fonds rocheux près de la surface, on observe une série de biocénoses à prédominance d'algues. Les parois rocheuses surtout au large de la Pointe du Dragon et celles du Tombant du Vengeur sont peuplées, entre 10 et 35 m, de groupements à dominance de *Halimeda tuna* (Ell. et Soland.) Lamour., parmi lesquelles on trouve autre autres *Chrysimenia ventricosa* (Lamour.) J. Ag., *Udotea petiolata* (Turra) Borgs., *Crodelia expansa* (Heydr.) Kylin et des buissons d'*Eunicella cavolinii* v. Koch. Plus profondément, au Tombant du Vengeur, en particulier, on rencontre des groupements assez importants de *Muricea chamæleon* (v. Koch), dans la sous-strate desquels abondent *Phyllophora nervosa* (D. C.) Grev. et *Peyssonelia rubra* (Grev.) J. Ag. Puis, entre 45 et 50 m, on touche généralement des fonds de vase.

Dans la région de Quiberon, j'ai pu retrouver sur les fonds rocheux à peu près les mêmes biocénoses que dans la région de Roscoff (3). On remarque, toutefois, des différences assez importantes en ce qui concerne les limites bathymétriques des groupements, leurs composition quantitative et parfois même qualitative. Notons la grande abondance de *Laminaria hyperborea* (Gunn.) Fosl. qui constitue des groupements étendus du niveau des plus basses mers jusqu'à une dizaine de mètres de profondeur. Comparés à ceux de la région de Roscoff, ils sont plus clairsemés et les individus relativement plus petits. Signalons aussi, au-dessous de cette ceinture de Laminaires, les biocénoses à prédominance d'algues de taille relativement petite et où abondent, tantôt seules, tantôt en mélange, *Dictyopteris membranacea* (Stackh.) Batt., *Calliblepharis ciliata* (Huds.) Kütz., *Heterosiphonia plumosa* (Ell.) Batt. et *Polyneura gmelinii* (Grev.) Kylin. On y remarque fréquemment des *Echinus esculentus* L. et le Spongiaire *Clione celata* Grant, qui apparaît, d'ailleurs, encore mieux développé dans l'horizon algal le plus profond constitué surtout par des Mélobesioidées. Par endroits, ces fonds rocheux profonds à algues encroûtantes sont couverts de vastes peuplements d'*Ophiothrix fragilis* (Abildg.) entremêlés d'*Ophiocomina nigra* (Abildg.) et de petits *Asterias rubens* L. La limite inférieure des algues macroscopiques ne semble pas dépasser l'isobathe de 20 m.

A la lueur de ces prospections, il apparaît que si l'on désire obtenir une carte précise des biocénoses, on doit actuellement se contenter de cartographier des types de biocénoses définies par leur physionomie et leur écologie, c'est-à-dire de *formations* dans le sens accordé à ce mot par les phytogéographes terrestres. La cartographie des associations dans le sens de l'école zurico-montpellérienne, des biocénoses climax ou appartenant à un cycle climacique (4), très discutable dans le domaine marin, semble encore bien prématurée.

Ces essais qui n'ont, d'ailleurs, qu'un caractère préliminaire, ont

cependant montré qu'à l'heure actuelle il n'existe aucune méthode qui puisse résoudre à elle seule le problème posé par la cartographie marine. Il faut donc employer simultanément plusieurs méthodes de recherches pour arriver au but. L'emploi combiné de la photographie aérienne en couleurs et surtout de l'avion sous-marin semble le mieux résoudre le problème. Toutefois, il faut avouer aussi qu'une cartographie vraiment utile des biocénoses du fond n'est possible que dans des régions pour lesquelles ont déjà été établies des cartes hydrographiques suffisamment détaillées, surtout en ce qui concerne la nature du substratum.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) *En avion sous la mer*, P. Horey, Paris; 1956; *Comm. et Mém. Acad. Marine*, 1958-1959 (sous presse).

(2) A. Davy de Virville, Rapp. et Comm., 8e *Congr. intern. Bot.*, Sect. 17, 1954, p. 142-144; *Proceed. 2nd intern. Seaweed Symp.*, Trondheim, 1955 (1956), p. 215-217.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1066.

(4) R. Molinier, *Carte et Notice explicative de la carte des groupements végétaux terrestres et des peuplements marins superficiels de l'île du Grand Ribaud* (*Var*), C. N. R. S., Paris, 1955.

MYCOLOGIE. — *Remarques sur le développement des asques du* Schizoxylon Berkeleyanum *(Dur. et Lev.) Fuck. (Discomycète Inoperculé; Ostropale).* Note (*) de M. **André Bellemère**, présentée par M. Roger Heim.

Les asques de l'Ostropale *Schizoxylon Berkeleyanum* (Dur. et Lev.) Fuck. présentent des particularités qui justifient l'étude de leur développement : très grande longueur, appareil apical volumineux, spores longuement filiformes, se fragmentant à maturité en multiples éléments uninucléés.

Les asques de tous âges que contient l'hyménium sont examinés dans celui-ci sur des coupes obtenues par les techniques cytologiques habituelles [1].

Après la caryogamie l'asque est minuscule ($15 \times 2\ \mu$). Le noyau de fusion ($7 \times 2\ \mu$) qui renferme un nucléole net et que coiffe, à chaque pôle, une calotte sidérophile, en occupe la partie médiane.

Puis dans une *première phase de croissance* l'asque s'allonge par la base jusqu'à mesurer $80 \times 4\ \mu$ et son noyau se trouve porté vers le tiers supérieur. Le cytoplasme perd son homogénéité : les vacuoles sont en état d'aggrégation [2].

Chez les asques de morphologie banale, c'est habituellement à ce stade que le noyau entre en division. Chez *Schizoxylon Berkeleyanum* celle-ci n'a lieu qu'après une importante *élongation surnuméraire*, très rapide qui porte sur la partie supérieure de l'asque, et a pour effet de ramener le noyau dans la région médiane. L'asque mesure alors de 160 à 180 μ; son noyau s'est faiblement accru.

Au cours des divisions successives du noyau, la croissance de l'asque cesse complètement : les plus grands des asques encore uninucléés ont mêmes dimensions que ceux où les spores commencent à s'ébaucher. Par contre, l'appareil apical s'édifie : indifférencié jusqu'alors, il atteindra son maximum de complication à la formation des spores. Durant ces divisions le cytoplasme devient très densément et très finement granuleux. Le nucléole disparaît à la fin de la prophase de la première division; celle-ci est très nette ainsi que celle de la troisième division dont les images sont très comparables et durant laquelle les noyaux retrouvent un nucléole distinct. Les calottes polaires du noyau s'hypertrophient au cours de la première division puis s'évanouissent définitivement à la télophase de celle-ci. Après les divisions, les huit noyaux globuleux sont alignés sur 40 μ dans la partie médiane de l'asque dans le cytoplasme à nouveau plus grossièrement granuleux.

Peu après, le cytoplasme redevient très dense, et les noyaux commencent à s'allonger. Par la coloration de Feulgen, ils prennent d'abord l'aspect d'un chapelet de fins granules chromatiques; ils s'étirent ensuite considérablement, sur toute la longueur de l'asque; ils deviennent ainsi extrê-

mement ténus, et perdent en même temps toute chromaticité, sans doute parce que leur étirement s'accompagne d'une déspiralisation complète des chromosomes. Le contour des spores, d'emblée longuement filiformes, apparaît à ce moment. Il est d'abord diffus, puis il s'affirme, tandis que les noyaux, récupérant par places leur chromaticité, y réapparaissent, sous forme de traînées de granules. L'asque entre alors dans une *seconde phase de croissance* : très rapidement, sa taille passe de 160-180 μ à 250 μ, et même davantage. Pendant ce temps, le volumineux bouchon apical de l'asque entre en régression. Dans chaque spore, les noyaux deviennent petits et fortement chromatiques, puis ils se multiplient par le jeu d'une activité mitotique intense. Celle-ci s'accompagne du cloisonnement transversal des spores en articles uninucléés, nombreux et très courts, et l'asque arrive ainsi à maturité.

Le développement ainsi résumé présente plusieurs éléments d'intérêt.

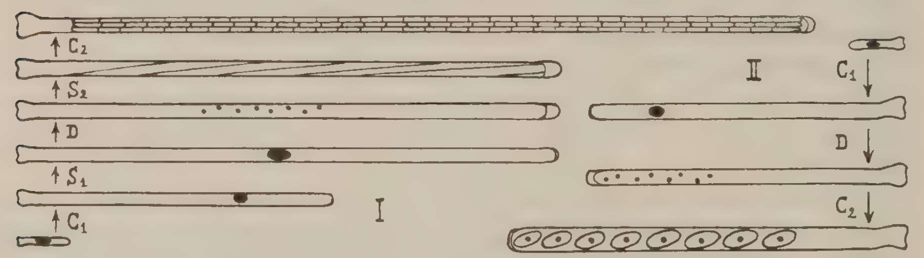


Schéma comparé du développement de l'asque chez *Schizoxylon Berkeleyanum* (I) et chez un Inoperculé typique (II). (C_1, première phase de croissance; D, divisions nucléaires; C_2, deuxième phase de croissance; S_1, allongement surnuméraire chez *Schizoxylon*; S_2, allongement des noyaux initiaux des spores chez *Schizoxylon*.)

Tout d'abord, en raison de l'élongation considérable que subit l'asque du *Schizoxylon*, on peut reconnaître, de façon remarquablement nette, que cette élongation est le résultat de deux phases de croissance bien distinctes, dont la première précède l'aggrégation des vacuoles, tandis que la seconde est contemporaine de la maturation des spores. Mais il n'y a aucune croissance de l'asque durant les divisions de son noyau. Cela peut être dû à l'antagonisme qui existe, d'une façon générale, entre l'allongement cellulaire et les divisions nucléaires. On retrouve les mêmes phases de développement chez la plupart des Discomycètes Inoperculés, sinon tous, mais chez le *Schizoxylon* leur distinction est exceptionnellement accusée.

Ensuite, on note chez cette espèce des caractères particuliers remarquables. La première de ces particularités est l'*élongation surnuméraire* qui se produit après la première phase de croissance, juste avant les divisions du noyau de fusion, et qui est en corrélation avec un *retard de ces divisions*. Cette élongation est un simple allongement, que n'accompagne aucun accroissement en diamètre. Elle n'est pas liée à la présence de calottes polaires sur le noyau : car d'une part, celles-ci persistent bien

après que l'élongation surnuméraire est achevée, jusqu'à la télophase de la première mitose, et d'autre part, on peut observer de pareilles calottes chez d'autres Discomycètes, dont les asques pourtant ne subissent pas une telle élongation. Les relations de causalité qui unissent l'élongation surnuméraire de l'asque au retard des divisions du noyau de fusion ne peuvent être précisées par la seule observation.

Une seconde particularité remarquable est l'*allongement considérable des huit noyaux sporaux, et l'aspect d'emblée fusiforme des jeunes ascospores.* Cet allongement n'est pas synchrone de l'élongation surnuméraire de l'asque : il ne se produit pas tant que le noyau de l'asque ne s'est pas divisé. Il n'a lieu cependant qu'après la troisième mitose et non après la seconde. Ce dernier fait conduit à penser que les trois divisions nucléaires caractéristiques de l'asque forment un tout et que la troisième est peut-être différente d'une mitose banale. Enfin la croissance de l'asque ne reprend qu'après la fin de l'élongation nucléaire. Au cours du développement de l'asque les interactions entre noyau et cytoplasme sont donc complexes.

Enfin, dernière particularité de l'asque du *Schizoxylon Berkeleyanum*, l'existence d'un volumineux bouchon apical permet de confirmer que la différenciation de l'appareil apical est contemporaine des divisions du noyau ascal, comme si elle était liée à celle-ci. Ceci indique que l'appareil apical peut constituer l'un des traits fondamentaux de l'asque au même titre que les trois mitoses successives de son noyau, et que par suite, comme le pense M. Chadefaud (3), il doit être l'un des rares éléments propres à permettre l'édification d'une systématique plus naturelle des Ascomycètes.

Pour toutes ces raisons, le *Schizoxylon Berkeleyanum* (et sans doute les autres Ostropales) (4) pourrait constituer un matériel de choix pour l'étude physiologique de l'asque, si toutefois il était aisé d'obtenir ses ascocarpes en culture pure.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) Fixation au Helly, inclusion à la paraffine, coupes sériées colorées à l'hématoxyline ou par la technique de Feulgen.

(2) M. Chadefaud, *Rev. de Myc.*, 5, 1940, p. 87.

(3) M. Chadefaud, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 71, nº 4, 1955, p. 337.

(4) M. Bellemère, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 76, nº 1, 1960, p. 78.

(*École Normale Supérieure de Saint-Cloud,
Laboratoire de Sciences naturelles.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Cléthracées. Développement de l'embryon chez le* Clethra alnifolia *L.* Note [*] de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Le type embryonomique du *Clethra alnifolia* L. est nettement différent de celui qui caractérise toutes les espèces d'Éricacées dont l'embryogénie nous est actuellement connue. Les Cléthracées ne formeraient donc pas une simple tribu des Éricacées, mais bien une famille distincte dépendant d'un type plus primitif que celui des autres Éricales.

Le genre *Clethra* L. a souvent été compris dans la famille des Éricacées, soit comme *genus anomalum*, par Bentham et Hooker [1], soit comme type d'une tribu, par Van Tieghem [2] ou Baillon [3], soit comme membre de la tribu des Andromédées, par Endlicher [4]. En conclusion de son étude sur le développement et la structure de la graine chez les Éricacées [5], Peltrisot place le *Clethra* dans cette famille entre les Rhodorées et les Pyrolées. Au contraire, O. Drude [6] traite les Cléthracées comme une famille distincte, créée par Klotzsch [7]. Cette opinion est partagée par Wettstein [8], Hutchinson [9] et Beille [10] qui placent les Cléthracées au premier rang des Bicornes. Les *Clethra* se distinguent surtout des Éricacées *sensu stricto* par leurs pétales libres, leur pollen simple et leur ovaire trimère; elles s'en rapprochent, en particulier, par l'obdiplostémonie, l'ovule unitegminé et ténuinucellé, les haustoriums, micropylaire et chalazien, dérivés de l'albumen et la disposition linéaire des quatre premières cellules de l'albumen. N'ayant aucune donnée précise sur le mode de développement de l'embryon chez le *Clethra*, nous avons recherché le type embryonomique du *Clethra alnifolia* dont un abondant matériel nous a été procuré par M. le Professeur A. Fernandes.

La première division (*fig.* 2) du zygote n'intervient que lorsqu'il est déjà sorti de l'haustorium micropylaire (*fig.* 1). En 3, apparaît une tétrade en A_2, dont l'étage inférieur, *ci*, donne naissance au suspenseur, *s* (*fig.* 3 à 18). Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *ca*, de cette tétrade engendrent quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 4 et 5), puis deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 6 à 9). Nous n'avons jamais observé dans les octants supérieurs la formation de cloisons périclines qui isoleraient très tôt le dermatogène, comme il s'en présente très généralement chez les Éricacées ([11]), ([12]); les premières cloisons, ici, sont verticales (*fig.* 15) ou obliques (*fig.* 11); ces octants supérieurs donnent naissance à la partie cotylée *sensu lato*, *pco*. Les octants inférieurs, *l'*, forment la région hypocotylée, *phy*. Les figures 12 et 13, qui représentent deux coupes successives du même embryon, indiquent l'apparition simultanée de divisions verticales et horizontales dans cet étage; de même, les figures 16 et 17 montrent la séparation des trois histogènes tandis que l'étage s'accroît en hauteur.

L'élément intermédiaire, *m*, de la tétrade fonctionne comme hypophyse : il donne parfois naissance à deux (*fig.* 5), puis quatre (*fig.* 14 et 15) cellules juxtaposées, mais, le plus souvent, il prend une cloison oblique (*fig.* 6, 9, 10, 12, 13); selon l'orientation du plan de la coupe, les deux cellules ainsi formées peuvent naturellement paraître superposées (*fig.* 7 et 11) ou juxtaposées (*fig.* 8). Ces deux cellules inégales engendrent quatre éléments occupant les sommets d'un tétraèdre, comme on le voit, en 16 et 17, sur deux coupes successives du même embryon. Des cloisonnements successifs délimitent ensuite, à partir de l'élément supérieur, les initiales de l'écorce de la racine, *iec*, et, à partir des trois autres éléments, la partie centrale de la coiffe, *co* (*fig.* 18 à 22).

Le *Clethra alnifolia* L. se range donc dans la première période de la classification embryogénique, alors que toutes les Éricacées étudiées jusqu'ici ([11]), ([12]), *Pyrola rotundifolia* L., *Rododendron ferrugineum* L., *Vaccinium Myrtillus* L., *Gaultheria Shallon* Pursh, *Erica Tetralix* L. et *Ledum palustre* L., appartiennent à la deuxième période. Les Éricacées sembleraient ainsi plus évoluées que le *Clethra*, puisque, chez elles, les

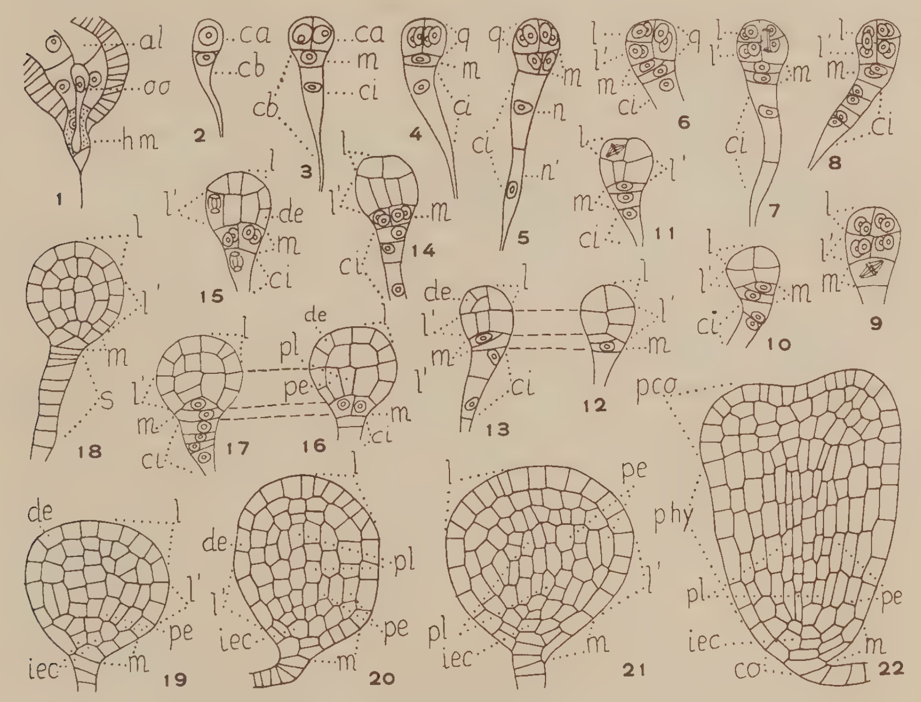


Fig. 1 à 22. — *Clethra alnifolia* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants, issus de *ca*; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs issus de *q*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*; *phy*, partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *s*, suspenseur; *al*, albumen; *oo*, oospore; *hm*, haustorium micropylaire. G $\times$ 175 (*fig.* 1). G $\times$ 275 (*fig.* 2 à 22). En 12 et 13, deux coupes successives du même embryon; de même en 16 et 17.

potentialités constructives sont concentrées dans une zone plus étroite de la région apicale du zygote.

Chez le *Clethra*, en outre, l'élément intermédiaire de la tétrade fonctionne comme hypophyse véritable, donnant *iec* + *co* : cette espèce se range ainsi dans le mégarchétype IV de la première période, tandis que les Éricacées se rattachent au mégarchétype III de la seconde période. Les Cléthracées se différencient, par là, très nettement des Éricacées et leur élévation au rang de famille se trouve ainsi pleinement justifiée.

Il est très curieux de constater, d'autre part, que le mégarchétype IV compte parmi ses représentants, dans la deuxième période il est vrai,

l'*Actinidia chinensis* Planch. [13] que plusieurs auteurs ont rapproché des *Clethra* pour diverses raisons. Pourtant, l'albumen de l'*Actinidia* [14], s'il est cellulaire comme celui des *Clethra*, n'est pas du même type puisque ses premières cellules se présentent en deux dyades superposées et non en une tétrade linéaire. Le rapprochement qui s'impose entre les types embryonomiques de ces deux espèces indique certainement une parenté entre les Actinidiacées et les Cléthracées qui, pour nous, seraient les plus primitives des Bicornes.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Bentham et J. D. Hooker, *Genera plantarum*, Londres, 1862-1883.
(2) Ph. Van Tieghem, *Éléments de Botanique*, Paris, 1918.
(3) H. Baillon, *Histoire des plantes*, 11, Paris, 1892.
(4) S. Endlicher, *Genera plantarum*, Vienne, 1836-1840.
(5) *J. Bot.*, 18, 1904, p. 309-367, 386-402.
(6) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, nº 1, Leipzig, 1897.
(7) *Linnæa*, 24, 1851, p. 1-88.
(8) R. Wettstein, *Handb. d. systemat. Bot.*, Leipzig und Wien, 1911.
(9) J. Hutchinson, *The families of flowering Plants*, Oxford, 1959.
(10) L. Beille, *Bot. pharm.*, Paris, 1925.
(11) R. Souèges, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.
(12) M. Veillet-Bartoszewska, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720; 250, 1960, p. 1711; 251, 1960, p. 777.
(13) R. Souèges, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 430.
(14) P. Crété, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 91, 1944, p. 153.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de l'activité des bourgeons de vignes sur la prolifération,* in vitro, *du cambium.* Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

Le cambium des segments d'entre-nœuds de certains *Vitis vinifera*, prélevés au cours de l'hiver, prolifère *in vitro* sans apport d'auxine exogène. Celui de *Vitis rupestris*, variété *rupestris du Lot* ne prolifère pas sauf si les segments de cette dernière portent un bourgeon. L'auxine seule ne peut remplacer le stimulus de prolifération venant du bourgeon.

On admet généralement que le bourgeon a une action déterminante sur certains phénomènes de croissance. Après Snow (1) et Söding (2), de nombreux chercheurs pensent que cet organe agirait par l'auxine qu'il synthétise. Camus, après avoir élégamment démontré l'action du bourgeon sur l'histogenèse du tissu d'endive, a obtenu des remaniements comparables avec des substances de croissance synthétiques (3). Van der Lek a prouvé que les bourgeons en croissance des boutures amélioraient l'enracinement de ces dernières (4). Nysterakis a confirmé le rôle prépondérant de cet organe sur la rhizogenèse, en opérant *in vitro* sur des segments de tiges d'*Aucuba*, et il a provoqué le même phénomène à l'aide d'auxine (5). Kulescha a établi une relation entre la variation saisonnière du pouvoir de prolifération spontanée des tissus de topinambour et leur teneur en auxines (6).

Les potentialités de prolifération des méristèmes cambiaux au cours du repos végétatif ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Le cambium d'organes âgés, prélevé pendant l'hiver, prolifère *in vitro* dans le cas de nombreux arbres [Jacquiot (7), Gioelli (8)]; de jeunes tiges de *Populus* forment aussi des cals, à la même époque [Chardenon et Taris (9)]. Chez d'autres espèces, les fragments de tiges prolifèrent, uniquement si l'on ajoute au milieu des substances de croissance telles que l'acide indol-β-acétique [Gautheret (10)], le pantothénate de calcium [Jacquiot (7)], etc. Dans d'autres cas, même après apport de facteurs de croissance, le méristène secondaire peut ne pas se diviser, en culture aseptique effectuée pendant la période de repos végétatif; il en est ainsi chez *Parthenocissus tricuspidata* et quelques espèces de *Vitis* [Morel (11), (12)].

J'ai déjà signalé que des segments d'entre-nœuds de *V. vinifera* var. *Syrah*, variété non utilisée par Morel, prélevés pendant l'hiver prolifèrent en l'absence d'auxine (13). Les cals formés présentent une structure normale. Ultérieurement, j'ai observé le même fait avec d'autres variétés : *Perle de Csaba* et *Madeleine Céline*. Ainsi, dans les conditions de ces expériences, les segments de tiges de ces trois variétés prolifèrent en hiver, sans bourgeon. Ceci montre que la division de leur cambium n'est pas

sous la dépendance de l'activité des bourgeons. Par contre, dans les mêmes conditions de culture, les segments de *rupestris du Lot* ne prolifèrent pas, ainsi que l'a signalé Morel.

Dans le but de voir si ce cambium inerte pourrait être réactivé par l'action du bourgeon, des segments de tiges de *rupestris du Lot* pourvus d'un « œil », à mi-distance des deux extrémités, ont été cultivés stérilement; ils ont été ensemencés dans le milieu minéral de Heller, glucosé à 3 % et sans auxine, au cours du repos végétatif (novembre 1955,

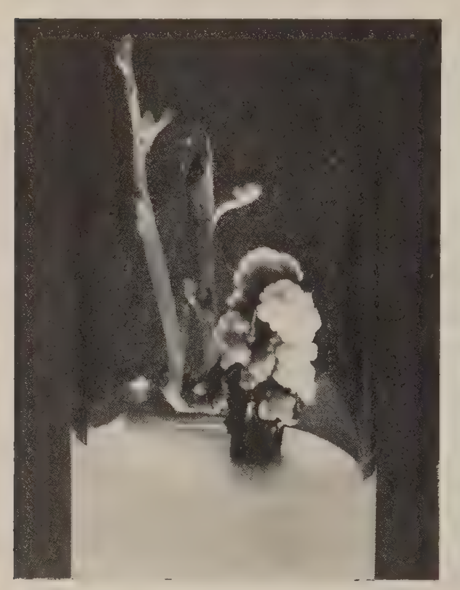




Fig. 1. Fig. 2.

Photographies d'explantats de *rupestris du Lot*,
après 60 jours de culture dans un milieu minéral glucosé.

Fig. 1. — Segment pourvu d'un « œil » au moment de l'ensemencement.
Fig. 2. — Segment de l'entre-nœud situé immédiatement en dessous de cet « œil ».

décembre 1956, février 1956 et 1957). Deux lots de segments provenant des mêmes tiges, mais cette fois dépourvus de bourgeons, constituaient les témoins; les uns étaient prélevés sur les entre-nœuds, les autres sur les nœuds dont l'œil avait été supprimé.

Résultats obtenus : Les « yeux » ont augmenté de volume pendant 10 à 15 jours après l'ensemencement, puis ont donné des pousses pouvant atteindre plusieurs centimètres. Parfois, plusieurs tiges se sont développées à partir d'un « œil »; en effet, chez la vigne, ces derniers sont souvent formés de plusieurs bourgeons (*fig.* 1). Après 25 à 35 jours de culture, la partie libre des explantats présentait des tissus néoformés qui ont évolué par la suite en cals importants (*fig.* 1). Par contre, ni les segments de tiges

prélevés sur les entre-nœuds, ni ceux dont les bourgeons avaient été supprimés avant l'ensemencement, n'ont proliféré (*fig.* 2). Ces faits montrent que le bourgeon en croissance détermine la prolifération du cambium des segments de *rupestris du Lot.*

L'auxine synthétisée par le bourgeon ayant souvent été rendue responsable de la prolifération du cambium, il était nécessaire de voir quelle était son action sur les segments de *rupestris du Lot* prélevés au cours de l'hiver et cultivés *in vitro* sans bourgeon. Ayant constaté après Morel ([11]) que, jusqu'à la dose de 1 mg/l, l'acide-α-naphtylacétique était inefficace ([15]), j'ai ajouté au milieu des doses supérieures allant jusqu'à 100 mg/l. A cette dernière concentration, des néoformations sont apparues sur les explantats; mais elles étaient constituées d'un tissu poudreux à cellules géantes, hyperhydriques, tout à fait différent des tissus compacts à structure normale apparus sous l'action du bourgeon.

En conclusion : 1° Le stimulus venant du bourgeon est inutile dans le cas de *Syrah* et d'autres *V. vinifera;* par contre, chez *rupestris du Lot*, le bourgeon en croissance joue un rôle déterminant dans la prolifération des tissus. Il est intéressant de noter que ces différentes réactions ont été observées sur des organes identiques de plantes très voisines, puisqu'appartenant à deux espèces du genre *Vitis.*

2° L'action du bourgeon sur le cambium de *rupestris du Lot* ne peut être remplacée par une hétéroauxine ajoutée au milieu de culture; en effet, une dose considérable d'ANA est nécessaire pour provoquer des néoformations, d'ailleurs aberrantes, sur les tissus de *rupestris du Lot* sans bourgeon.

(1) *The New Phytologist*, 34, 1935, p. 347.
(2) *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 54, 1936, p. 291.
(3) *Rev. Cytol. et Biol. vég.*, 11, 1949; *Thèse*, Paris.
(4) *Meded. Landb. Hoogesch.*, Wageningen, 28, 1925, p. 1.
(5) *VIII*e *Congrès international de Botanique*, Paris, 1954, sections 11 et 12, p. 134.
(6) *Thèse*, Paris, 1951.
(7) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2350.
(8) *Att. Acad. Sc. Ferrara*, 16, 1938, p. 1.
(9) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 120.
(10) *La culture des tissus végétaux*, 1959, Masson, Paris, 863 pages.
(11) *Ann. Épiph.*, 14, 1948, p. 123-234; *Thèse*, Paris.
(12) Il est à noter que Kovoor (13) a signalé récemment des cas de prolifération lors d'ensemencements hivernaux de *Parthenocissus tricuspidata.*
(13) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1903.
(14) *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 90, 1954, p. 173.
(15) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse*, 145, *avenue de Muret.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Déplacements de l'aminotriazole et du radiophosphore liés aux mouvements glucidiques.* Note de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude du transport de l'aminotriazole, apporté par voie foliaire, a montré que les mouvements de redistribution par le liber ne se font que si la feuille est alimentée en glucides. Comparativement, les déplacements de radiophosphore, facilités par les mouvements de glucides, peuvent néanmoins s'effectuer indépendamment d'une descente glucidique.

Le degré de mobilité élevé de l'aminotriazole (ATA) dans la plante a été démontré par Crafts [1]. La méthode des annélations nous a permis de montrer que les mouvements de redistribution de l'ATA étaient limités au liber, quand l'apport foliaire, intentionnellement restreint, ne modifie pas l'état hydrique de la feuille [2]. Le rôle favorable joué par les glucides est mis en évidence par Jaworski [3] dans le transport de 2.4-D. Barrier et Loomis [4] ont enfin montré que le phosphore apporté à une feuille est entraîné dans un phénomène de sécrétion vers les nervures quand la feuille est riche en glucides.

Nous nous proposons d'étudier comparativement, le transport de l'ATA et du ^{32}P, en relation avec la richesse glucidique de la feuille réceptrice.

1. Mise en évidence de la circulation de l'ATA liée aux mouvements glucidiques. — *a. Immobilité de l'ATA en absence de glucides.* — Nous avons utilisé des rameaux de *Tradescantia viridis*, placés dans les conditions expérimentales suivantes :

— mise à l'obscurité pendant 48 h, période au cours de laquelle s'opère un appauvrissement général des feuilles en amidon, comme nous l'avons vérifié par le test de Sachs;

— apport d'une solution d'ATA à 5 %, à la partie supérieure du limbe, en quantité limitée (0,1 ml);

— maintien des plantes à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience.

Les témoins sont placés dès le premier jour en photopériode normale (éclairage fluorescent, 20° C) et reçoivent la même quantité d'ATA.

Sept jours après apport, les témoins laissent apparaître les premières feuilles chlorotiques, tandis que chez les plantes obscurcies aucune manifestation extérieure ne permet de conclure à un transport vers le bourgeon apical.

Le dénombrement, effectué 14 jours après l'apport, donne 16 bourgeons chlorotiques sur 25 pour les témoins et aucun pour les plantes obscurcies. Il se dégage donc la conclusion suivante : pas de transport d'ATA chez les plantes maintenues à l'obscurité.

b. Transport de l'ATA en liaison avec la richesse glucidique d'une feuille. — Pour établir la relation d'un transport de l'ATA avec les mouvements de glucides nous avons repris les conditions expérimentales précédentes : après l'apport d'ATA, les plantes obscurcies sont maintenues pendant 24 h à l'obscurité, puis replacées dans des conditions de photopériode normale.

TABLEAU I.

Tradescantia viridis : Nombre de bourgeons chlorotiques apparus 7 jours et 9 jours après l'apport d'ATA.

	Témoins.	Plantes obscurcies.
7 jours............	27 cas positifs sur 32	0 cas positif sur 32
9 jours............	27 cas positifs sur 32	26 cas positifs sur 32

Les résultats, rapportés dans le tableau I, montrent que chez les feuilles appauvries en glucides, le transport de l'ATA subit un retard correspondant à la phase d'obscurité imposée aux plantes.

Il est donc possible de conclure à une action favorable des glucides sur le transport de l'ATA circulant par la voie libérienne.

c. Transport d'ATA dans le cas où l'on réalise un apport supplémentaire de glucides au niveau des feuilles obscurcies. — Les plantes sont placées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais nous avons pratiqué sur la moitié des plantes un apport simultané d'ATA et de sucres, par injection sous pression ([5]) d'une solution de saccharose à 0,2 M à la face inférieure du limbe. Les témoins ont reçu la même quantité en eau.

TABLEAU II.

Tradescantia viridis : Nombre de bourgeons chlorotiques apparus 7 jours après l'apport d'ATA.

	ATA + saccharose.	ATA + eau.
7 jours....................	29 sur 34	0 sur 35

Les résultats du tableau II parlent donc en faveur d'un mouvement de l'ATA lié à la présence de glucides.

Ces différents résultats nous ont conduit à étudier dans les mêmes conditions le transport du radiophosphore.

2. CIRCULATION DU ^{32}P EN RELATION AVEC LES MOUVEMENTS GLUCIDIQUES. — Comme précédemment, nous avons réalisé l'apport foliaire de ^{32}P, déterminant son transport par voie libérienne ([6]), dans les conditions suivantes :

— sur plantes obscurcies pendant 48 h (II);

— sur plantes obscurcies pendant 48 h mais recevant en même temps que le phosphore, une solution de saccharose par injection (III);

— plantes identiques aux précédentes, mais recevant en lieu et place de la solution sucrée, la même quantité d'eau (IV);

— enfin sur des témoins, à feuilles riches en amidon (I).

Les données numériques, correspondant aux activités retrouvées huit jours après l'apport, au niveau du bourgeon terminal, sont réunies dans le tableau III.

TABLEAU III.

Tradescantia viridis : Activités de ^{32}P en relation avec la richesse glucidique.

	I. Témoins.	II. Plantes obscurcies.	III. Plantes obscurcies avec sucre.	IV. Plantes obscurcies avec eau.
Activités.........	1025	545	1037	588

Si l'on établit respectivement dans les deux cas le rapport des activités entre les plantes riches en sucres et les plantes privées d'un transport de glucides, on constate que ces rapports de 1,88 d'une part et de 1,76 d'autre part, parlent en faveur d'un déplacement libérien de phosphore, facilité par les mouvements glucidiques. Mais il est à noter qu'une migration indépendante de ^{32}P, à partir de feuilles pauvres en glucides, n'apparaît pas comme impossible à la différence du transport de l'ATA.

On peut dire que, dans tous les cas que nous avons étudiés, le transport de radiophosphore peut toujours prendre place, même en absence de sucres. Ceux-ci n'apparaissent donc que comme exerçant un rôle favorable mais jamais indispensable dans les mouvements de redistribution du phosphore.

En résumé, si le transport libérien d'un herbicide, tel que l'ATA est étroitement lié à la migration glucidique, les mouvements du phosphore, bien que facilités par les descentes de sucres, peuvent se réaliser indépendamment.

(1) CRAFTS, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 613.
(2) M. PENOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1325.
(3) JAWORSKI, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 272.
(4) BARRIER et LOOMIS, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 225.
(5) P. FROESCHEL, *Mededelingen Landbouwhogeschool Gent*, XVIII.
(6) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.

(*Institut de Botanique, Strasbourg.*)

CYTOCHIMIE. — *Sur la teneur en acide désoxyribonucléique des spermatozoïdes de taureaux présentant différents degrés de fécondité.* Note (*) de MM. **Michel Parez, Jean-Pierre Petel** et Mme **Colette Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de la teneur en ADN des spermatozoïdes de taureaux bons géniteurs montre que leurs spermatozoïdes ont des contenus en ADN proches d'une teneur moyenne qui représente la moitié de la teneur en ADN des cellules somatiques. Certains taureaux de mauvaise fécondité présentent des teneurs anormales en ADN dans leurs spermatozoïdes.

Il est bien établi à l'heure actuelle ([1]) que le contenu en acide désoxyribonucléique (ADN) des noyaux est une constante caractéristique de l'espèce et proportionnelle au nombre de chromosomes. La teneur en ADN des spermatozoïdes par exemple, représente très exactement la moitié de celle des noyaux somatiques diploïdes. Les variations possibles de cette teneur pourraient donc indiquer une atteinte grave du patrimoine héréditaire de la cellule considérée. Dans cet ordre d'idée, Leuchtenberger et coll. ([2]) ont mesuré la teneur en ADN de spermatozoïdes humains dans de nombreux cas de stérilité et ont constaté que la stérilité masculine s'accompagnait d'anomalies marquées de cette teneur (valeurs souvent inférieures à celles des témoins fertiles).

Il nous a paru intéressant d'effectuer des recherches similaires sur les spermatozoïdes de taureaux plus ou moins féconds dans l'espoir de pouvoir utiliser cette mesure comme test de fécondité.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé le sperme de 18 taureaux en tout, dont 4 de bonne fécondité servant de témoins, 9 de fécondité douteuse ou mauvaise et 5 de très mauvaise fécondité; parmi ces derniers figure, outre le sperme d'un taureau de très mauvaise fécondité, celui de trois de ses fils.

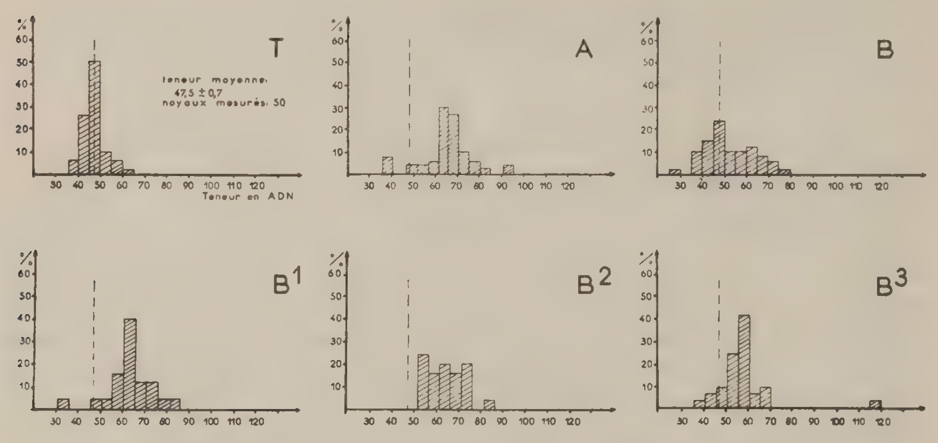
Les éjaculats sont expédiés au laboratoire en colis réfrigérés et sont utilisés quelques heures après leur prélèvement. Les frottis sont faits avec l'éjaculat pur ou dilué à l'eau distillée si nécessaire, fixés immédiatement aux vapeurs d'acide osmique (30 s) et colorés selon la méthode de Feulgen.

Nous avons utilisé pour la mesure du contenu en ADN des spermatozoïdes un appareil conforme dans son principe à celui de Pollister et Moses ([3]). Nous avons ainsi effectué environ un millier de mesures sur les spermatozoïdes de ces 18 taureaux.

Résultats. — Les mesures effectuées sur les spermatozoïdes de taureaux normaux ont donné, en moyenne, des teneurs se situant autour de 50 en valeur relative. La valeur de 100 ayant été établie comme caractérisant les noyaux diploïdes (rein de veau). Le rapport de 1 à 2 qui doit exister

entre le contenu en ADN des spermatozoïdes et celui des noyaux somatiques a donc été parfaitement retrouvé. La comparaison entre les différents échantillons de sperme dont nous avons disposé fait apparaître les résultats suivants (*figure*).

Les histogrammes obtenus pour tous les taureaux de très mauvaise fécondité montrent une gamme très large de valeurs (l'écart maximal s'étendant de 36 à 96). La valeur moyenne peut se trouver proche de 50 ou nettement au-dessus, mais jamais inférieure dans les cas considérés;



Contenu en ADN des spermatozoïdes de différents taureaux.

T, taureau normal d'excellente fécondité; A, taureau de très mauvaise fécondité comportant plus de 25 % de spermatozoïdes anormaux; B, taureau identique à A; B¹, B², B³, fils de B, de très mauvaise fécondité, mais sans anomalie morphologique des spermatozoïdes.

d'autre part, la présence de rares spermatozoïdes à teneur diploïde est à signaler ici. Il est aussi intéressant de constater que les descendants d'un taureau de très mauvaise fécondité (B) et présentant un histogramme très atypique, sont également de mauvais géniteurs et que leur histogramme est également aberrant, bien que leurs spermatozoïdes ne présentent qu'exceptionnellement (dans les cas étudiés) les anomalies morphologiques décrites chez le père. Les teneurs anormales en ADN des spermatozoïdes pourraient donc se retrouver dans la descendance d'un taureau.

Les histogrammes des témoins (*figure*, T), font apparaître une gamme beaucoup plus restreinte pour les valeurs en ADN de part et d'autre de la moyenne qui est conforme à la valeur théorique de 50. Cependant, il nous faut signaler qu'un taureau d'excellente fécondité peut avoir certains spermatozoïdes à teneur très anormale, en beaucoup moins grande quantité, il est vrai, que les taureaux de très mauvaise fécondité.

En ce qui concerne les spermatozoïdes de taureaux de fécondité médiocre, dont aucun ne présente les anomalies morphologiques habituellement responsables d'une baisse de féconditié, la plus grande variabilité peut exister d'un histogramme à l'autre et aucune conclusion nette ne peut

s'en dégager. L'un d'entre eux montre comme le témoin, une homogénéité remarquable dans la population des spermatozoïdes, les autres présentent une certaine dispersion des valeurs et leur moyenne semble généralement plus élevée que la valeur normale.

Conclusions. — Ces résultats préliminaires ne permettent pas encore d'établir de loi générale en ce qui concerne un rapport possible entre la teneur des spermatozoïdes en ADN et la fécondité des taureaux. Cependant, il apparaît que les spermatozoïdes présentant des anomalies morphologiques marquées ont incontestablement des teneurs anormales en ADN. Une bonne fécondité semblerait conditionnée par une population homogène de spermatozoïdes ayant tous des contenus en ADN assez proches de la valeur normale. Toutefois, la présence d'une faible proportion de spermatozoïdes à teneur anormale peut être compatible avec une excellente fécondité. Enfin, un taureau peut présenter une population de spermatozoïdes parfaitement homogène et être malgré cela de fécondité médiocre. Dans ce cas, la cause de la déficience doit être attribuée à d'autres facteurs. De nouvelles recherches sont donc nécessaires pour établir si la teneur en ADN des spermatozoïdes peut être utilisée comme un test valable pour le diagnostic et le pronostic de la fécondité chez les taureaux.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) C. Vendrely, *Bull. Biol. France et Belgique*, 86, 1952, p. 1-87.
(2) C. Leuchtenberger, F. Schrader, D. R. Weir et D. P. Gentile, *Chromosoma*, 6, 1953, p. 1-78.
(3) A. W. Pollister et M. J. Moses, *J. Gen. Physiol.*, 32, 1949, p. 567.

(*Laboratoire de Contrôle biologique et sanitaire des Reproducteurs, École Vétérinaire de Maisons-Alfort* et *Institut de Recherches sur le Cancer Gustave Roussy, Villejuif.*)

HISTOLOGIE. — *Particularités anatomiques et histologiques de l'hypophyse chez les Squamata.* Note (*) de M. **Hubert Saint Girons**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude anatomique et histologique de l'hypophyse de 39 espèces de Squamata, appartenant à 15 famliles, apporte les résultats nouveaux suivants : le lobe nerveux est atrophié et dépourvu de fibres neuro-sécrétrices chez *Leptotyphlops dulcis*, le lobe intermédiaire peut être hypertrophié chez des espèces qui ne changent pas de couleur et il est très réduit ou a disparu chez les espèces adaptées à la vie fouisseuse. Les caractères histologiques des six catégories cellulaires reconnues dans l'adéno-hypophyse ont été passés en revue.

L'anatomie de l'hypophyse des Squamata est connue dans ses grandes lignes ([1]), mais plusieurs groupes importants n'ont pas été examinés à ce point de vue. De plus, la cytologie du lobe distal n'a été l'objet que de trois travaux utilisant les techniques récentes ([2]), ([3]), ([4]).

Pour tenter de combler ces lacunes nous avons débité en coupes sériées l'hypophyse de 178 individus, appartenant à 39 espèces et 15 familles : Varanidés, Anguidés, Gekkonidés, Iguanidés, Agamidés, Chamæléonidés, Scincidés, Lacertidés, Trogonophidés, Amphisbænidés, Typhlopidés, Leptotyphlopidés, Boidés, Colubridés et Vipéridés.

Le produit de neuro-sécrétion est facile à mettre en évidence grâce à la fuchsine-paraldéhyde. Il s'accumule, en quantité variable selon les individus, au niveau des anses que forment les fibres neuro-sécrétrices dans l'éminence médiane et dans le lobe nerveux. Celui-ci est massif chez la plupart des Serpents, plus ou moins pénétré par un récessus infundibulaire parfois ramifié chez les Lézards. Chez une espèce au moins, *Leptotyphlops dulcis*, et peut-être chez tous les membres de la super-famille des Leptotyphlopoidea, le lobe nerveux est extrêmement réduit et apparemment dépourvu de fibres neuro-sécrétrices, tandis que l'éminence médiane est anormalement développée et capable de stocker d'importantes quantités de produit de neuro-sécrétion.

L'hypertrophie du lobe intermédiaire chez les Lézards capables de changer de couleur (*Anolis*, *Chamæleo*) est une donnée classique. Ce phénomène a été retrouvé chez ces espèces et d'autres voisines, appartenant à l'infra-ordre des Iguania, mais aussi chez un Lacertidé qui ne présente aucune variation de teintes, *Acanthodactylus pardalis*. Le lobe intermédiaire est extrêmement réduit chez les espèces fouisseuses. Encore fonctionnel chez *Eryx* et *Trogonophis*, il semble ne plus l'être chez *Blanus* et a complètement disparu chez *Typhlops* et *Leptotyphlops*. D'après le matériel étudié, il semble que les dimensions du lobe intermédiaire varient en fonction directe de la quantité d'insolation normalement subie par l'espèce envisagée, tout au moins dans le cadre de chaque famille.

Lorsqu'il est très développé, le lobe intermédiaire est constitué de nombreux cordons, pourvus à la périphérie de grandes cellules polyédriques, au centre de petits éléments au repos. Chez la plupart des espèces, il est formé de deux couches d'inégale épaisseur, séparées par une mince fente hypophysaire; du côté interne, accolé au lobe nerveux, on trouve de hautes cellules prismatiques unistratifiées; du côté externe, une mince couche d'éléments peu actifs, souvent envahis par les différentes catégories cellulaires du lobe distal. Les cellules du lobe intermédiaire sont généralement pourvues de fines granulations qui réagissent peu à l'acide periodique-Schiff (APS), prennent fortement, après oxydation permanganique, la fuschsine-paraldéhyde et le bleu alcian à pH 3 chez *Anolis*, *Chamæleo* et la plupart des Serpents, beaucoup moins chez les autres espèces. Elles sont plutôt « basophiles » chez la majorité des Lézards et chez les Vipéridés, plutôt « acidophiles » chez les Colubridés et chez *Chamæleo*, franchement « acidophiles » chez *Anolis*.

Les variations de la morphologie du lobe distal semblent présenter peu d'intérêt. Par contre, la reconnaissance de ses différentes catégories cellulaires est un problème d'actualité. Cinq éléments chromophiles ont été reconnus chez la plupart des Squamata.

Les cellules γ, probablement responsables de la sécrétion de l'hormone de lutéinisation, sont localisées dans la région rostrale. Elles réagissent constamment à l'APS et fréquemment à la fuchsine-paraldéhyde et au bleu alcian; elles sont douées d'une nette affinité pour l'hématoxyline et des colorants à pouvoirs de diffusion très variables, d'où le nom d' « amphophiles » qui leur a été donné parfois chez d'autres Vertébrés. Chez la plupart des Colubridés, ces éléments présentent plusieurs particularités : très grands et nombreux, ils réagissent peu à l'APS et sont fortement « acidophiles », ce qui a entraîné leur confusion fréquente avec les cellules X des Lézards. Chez *Vipera aspis*, les variations des cellules γ au cours du cycle annuel sont particulièrement significatives.

Les cellules β qui élaborent, selon toute apparence, l'hormone folliculostimulante, se rencontrent dans la région médiane et surtout dans les zones latérales et ventrales. Ce sont de grands éléments ovoïdes, souvent dégranulés ou vacuolisés, qui réagissent modérément à l'APS ou à la fuchsine-paraldéhyde et retiennent les colorants à faibles pouvoirs de diffusion, dits « basiques ». Lorsque leurs granulations, généralement très fines et en abondance extrêmement variable, sont rassemblées en petites mottes sphériques sous l'action du fixateur, elles deviennent « acidophiles » et, à l'Azan par exemple, tranchent en rouge sur fond bleu ciel.

Les cellules δ, dont le rôle thyréotrope a été nettement établi chez d'autres Vertébrés, sont assez peu nombreuses, éparpillées dans tout le lobe distal avec parfois une prédominance dans la région caudale. Elles sont petites, coniques ou allongées, réagissent très vivement à l'APS,

à la fuchsine-paraldéhyde et au bleu alcian et présentent une « basophilie » plus accentuée que celle des gonadotropes FSH.

Des cellules de type α, mais dont la signification fonctionnelle n'a pas été établie chez les Squamata, siègent dans la région caudale; elles sont généralement petites (sauf chez les Vipéridés et les Anguidés) et nombreuses. Elles ne contiennent pas de mucopolysaccharides, ne réagissent ni à la fuchsine-paraldéhyde ni au bleu alcian et sont douées d'une nette affinité pour les colorants à forts pouvoirs de diffusion, dits « acides ». En général, elles sont plutôt orangéophiles à l'Azan.

Dans les régions médianes ou médio-rostrales, on rencontre des cellules que nous ne pouvons encore homologuer à aucune des catégories décrites par Romeis ([5]) et qui ont été provisoirement dénommées X. Grandes et nombreuses chez les Lézards, beaucoup plus petites chez les Serpents, elles manifestent des affinités tinctoriales analogues à celles des précédentes, mais réagissent parfois légèrement à l'APS et sont plutôt carminophiles à l'Azan.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

([1]) K. G. Wingstrand, *Structure and development of the Avian pituitary*, C. W. K. Gleerup Lund, 1951.

([2]) M. R. Miller, *The endocrine basis for reproductive adaptation in Reptiles* in *Comparative Endocrinology*, A. Grobman, New-York, 1958.

([3]) H. Saint-Girons, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 5-7.

([4]) H. Saint-Girons, *Ann. Histoch.*, 4, nº 2, 1959.

([5]) B. Romeis, *Hypophyse* in W. von Müllendorf, *Handbuch mikrosk. Anat. des Menschen*, 6, J. Springer, Berlin, 1940.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Troubles sanguins et osseux observés chez le jeune Rat soumis à un régime apparemment complet et équilibré. Action préventive de la vitamine D et du lactose.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat recevant dès le sevrage un régime considéré comme complet et équilibré, la calcémie s'abaisse et l'ossification est perturbée. Ces troubles n'apparaissent pas si le régime contient du lactose ou de la vitamine D.

Nous avons montré récemment l'action antirachitique commune du lactose et de la vitamine D sur le jeune Rat préalablement rendu rachitique par un régime déficient en calcium. En l'absence du lactose ou de la vitamine, l'administration ultérieure d'un régime équilibré, de teneur normale en calcium, ne permet qu'une amélioration lente et partielle de deux perturbations caractéristiques du rachitisme : désordres de l'ossification et hypocalcémie [2]. Si l'on a soin de purifier certains des composants de ce régime équilibré en sorte qu'il soit totalement dépourvu de vitamine D et d'autres facteurs d'activité antirachitique semblable, l'amélioration de l'état rachitique n'apparaît plus. Ainsi, en dépit du calcium mis à la disposition de l'animal rachitique, la calcémie demeure à un niveau très bas. Dans de telles conditions, le calcium alimentaire est entièrement passif; il ne devient efficace à l'égard de l'hypocalcémie qu'en présence de lactose ou de vitamine D [3].

Ces faits nous ont conduite à rechercher si la passivité du calcium observée précédemment était la conséquence de l'état rachitique de l'animal ou de l'absence de vitamine D ou d'autres facteurs actifs sur l'utilisation du calcium. Dans la présente Note nous étudierons donc la calcémie et la morphologie de l'os du jeune Rat soumis dès le sevrage :

— soit à un régime équilibré mais dépourvu de substances qui se sont révélées actives sur l'utilisation du calcium;

— soit au même régime équilibré mais contenant certaines de ces substances actives, lactose ou vitamine D.

Conditions expérimentales. — 24 rats albinos âgés de 19 jours et pesant de 25 à 34 g, sont répartis en trois lots, équivalents du point de vue portée, sexe et poids, lots nommés « témoin », « lactose » et « vitamine D », selon le caractère particulier de ces régimes.

Le régime témoin contient en grammes pour 100 g : amidon de blé, 69; ovalbumine, 18; huile d'arachide, 8; mélange vitaminique [4], 1 [5]; mélange salin [6], 3; H_2KPO_4, 0,5; TiO_2, 0,5; acétate d'axérophtol, 500 U. I. Les régimes « lactose » et « vitamine D » diffèrent du précédent, le premier

par la substitution de 20 % de lactose à la même proportion d'amidon, le second par l'incorporation de 20 U. I. de calciférol pour 100 g de régime.

Tous les animaux sont sacrifiés après avoir reçu les régimes d'expérience pendant 30 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée selon la technique de Kingsley et Robnett [7]. Les tibias sont prélevés. Des examens histologiques sont pratiqués sur la région du plateau tibial.

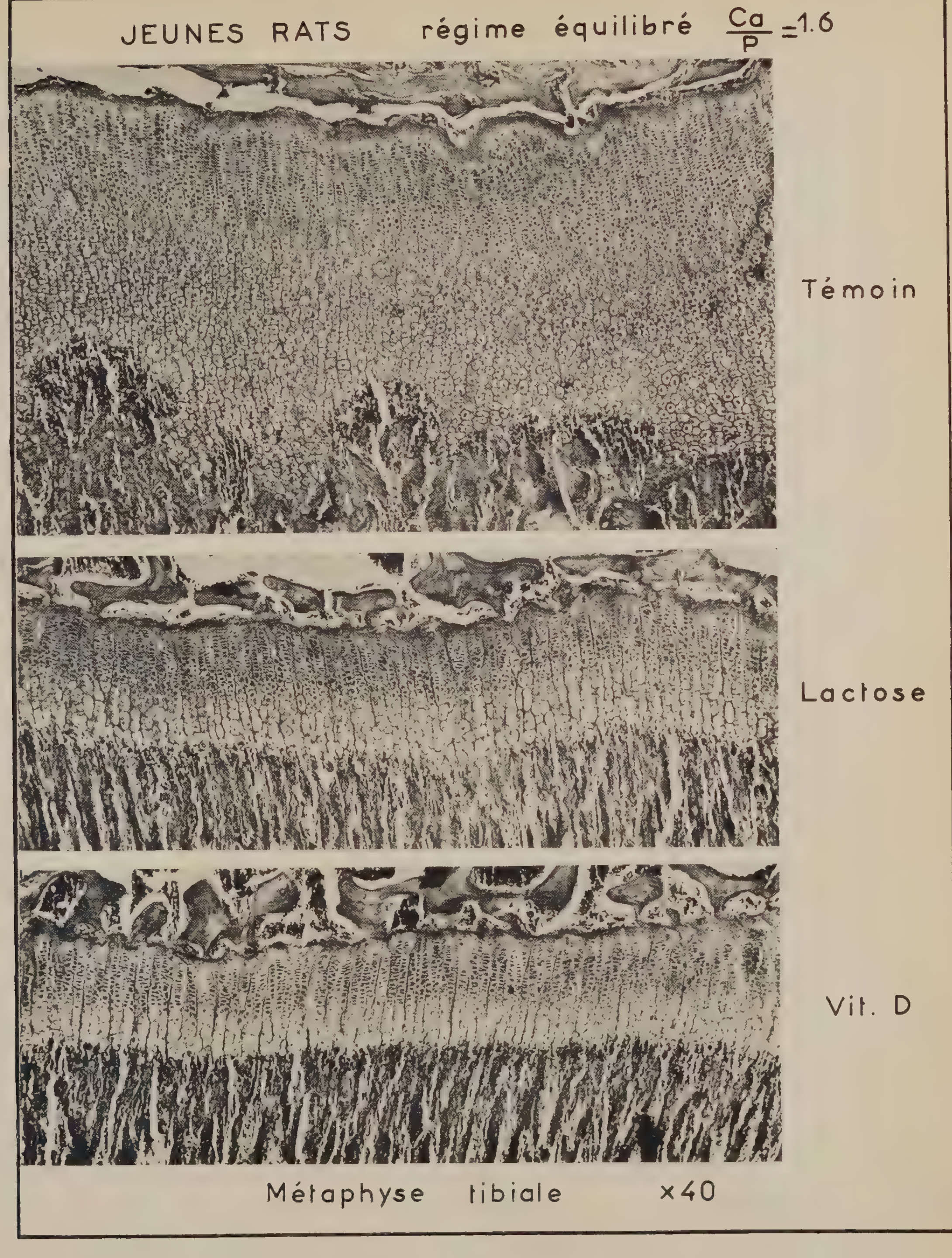
Résultats. — L'examen des valeurs relatives à la calcémie de chaque animal en fin d'expérience indique bien que le régime témoin dont les teneurs en calcium et en phosphore sont respectivement de 0,570 et 0,350 % ne permet pas aux rats de maintenir leur calcémie : le calcium sanguin subit une chute d'environ 50 %. Par contre, l'incorporation de vitamine D ou de lactose à ce régime assure une calcémie normale [8].

Lots.	Calcémie en (mg/l). Valeurs individuelles.								Valeurs moyennes.
Témoin	43	50	60	38	55	45	50	38	47,5
Lactose	100	108	110	113	108	118	120	111	111
Vitamines D	110	120	113	115	105	118	110	115	113,5

Les coupes histologiques des tibias des animaux du lot « témoin » présentent des signes caractéristiques de rachitisme. Il y a un épaississement considérable du cartilage de conjugaison. De plus les travées directrices présentent une grande irrégularité. Elles sont peu nombreuses, épaisses, tortueuses et, de ce fait, désorientées. Pour les lots « lactose » et « vitamine D » la zone d'ossification est normale.

Discussion. — Les perturbations calciques et les altérations osseuses présentées par les animaux du lot « témoin » sont identiques à celles observées chez des rats rachitiques ayant reçu un régime hypocalcique [2]. Ces constatations révèlent la passivité du calcium introduit dans un régime équilibré mais privé de vitamine D ou de tout autre facteur actif sur l'utilisation du calcium. Ces résultats s'opposent aux données classiques concernant la sensibilité du Rat à la déficience en vitamine D. Jones écrit en 1954 : « Il est impossible de produire du rachitisme chez les rats sauf si le régime est pauvre en phosphore ou en calcium » [9]. De même, Nicolaysen rappelle que « la capacité extraordinaire du Rat pour absorber le calcium a conduit à conclure que la vitamine D n'est pas nécessaire au Rat puisque du cartilage non calcifié n'apparaît pas si le régime est riche en calcium et phosphore » [10].

L'origine de la divergence entre les conclusions de ces auteurs et les nôtres réside dans la composition des régimes. Les régimes employés par les divers auteurs, le plus souvent à base de substances complexes telles que la farine de maïs, le gluten, la caséine brute, contiennent, en tant qu'impuretés, des substances actives sur l'utilisation du calcium. L'existence de « vitamine D », démontrée récemment chez les végétaux par


JEUNES RATS régime équilibré $\frac{Ca}{P} = 1.6$
Témoin
Lactose
Vit. D
Métaphyse tibiale ×40

Raoul, a pu fausser à la base un certain nombre d'expériences par une appréciation erronée de la valeur antirachitique des régimes ([11]). Notre régime semble ne pas permettre ces causes d'erreurs.

En résumé, nos constatations montrent que la vitamine D est indispensable au jeune Rat. Elles montrent également que l'action de cette vitamine est comparable à celle du lactose. En présence de ces composés, le calcium alimentaire est capable, chez le jeune Rat recevant dès le sevrage un régime apparemment complet et équilibré, de remplir ses fonctions essentielles, c'est-à-dire de maintenir la calcémie à sa valeur normale et d'assurer une ossification normale.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Huguette Saussay et de Mme Monique Allez.

(2) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3050.

(3) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3383.

(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 550.

(5) 2 μg de biotine sont injectés chaque jour par voie sous-cutanée en vue de pallier à une déficience en biotine provoquée par l'ingestion d'ovalbumine.

(6) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(7) G. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Path.*, 27, 1957, p. 223.

(8) Ces résultats s'accordent avec ceux que nous avons obtenus selon un mode opératoire semblable mais avec de la caséine « Byla » dévitaminée à la place de l'ovalbumine. Dans ces conditions, la calcémie des animaux des lots « témoin », « lactose » et « vitamine D » ayant reçu les régimes d'expérience pendant deux mois est respectivement de 70, 108 et 111 mg/l.

(9) J. H. Jones, dans W. Sebrell et R. Harris, *The Vitamins*, Academic Press, New-York, 2, 1954, p. 253.

(10) R. Nicolaysen et N. Eeg-Larsen, *Vitamins and Hormones*, Academic Press, New-York, 11, 1953, p. 29.

(11) Y. Raoul, N. le Boulch, J. Chopin, P. Meunier et A. Guerillot-Vinet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 439.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition du C. N. R. S., 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Déclenchement de la puberté chez la Ratte ou Souris après implantation d'hypothalamus.* Note (*) de MM. **Vincent Donnet** et **Jacques Michel Chevallier**, présentée par M. Léon Binet.

Les recherches entreprises pour élucider le mécanisme par lequel la cortisone suspend le cycle génital des rongeurs ([1]) nous ont amené à incriminer l'intervention d'un chaînon hypothalamique ([2]) et incité à préciser les effets des implants d'hypothalamus sur les femelles impubères.

L'implant provenant de rattes en pleine activité génitale, est délimité : en avant par une section préoptique, en arrière par le bord postérieur des tubercules mamillaires, latéralement par le sillon qui longe le lobe temporal. En profondeur la limite, assez imprécise, est fonction des dimensions de l'encéphale.

L'implantation elle-même se réduit à une injection sous-cutanée ou intramusculaire, l'aiguille ordinaire étant simplement remplacée par un trocart.

180 rattes et souris respectivement âgées de 33 et 18 jours ont été utilisées pour cette expérimentation.

Résultats. — Le complexe hypothalamique déclenche l'ouverture vaginale, dans 80 % des cas, en moins de 24 h, avec un maximum entre 10 et 18 h, mais il n'est pas rare de noter des *pubertés* plus précoces encore : 6, 4 et 2 h. Quoi qu'il en soit, en ne considérant que le chiffre le plus grand, il est curieux de constater que la puberté consécutive aux implants hypothalamiques survient dans un laps de temps nettement inférieur à celui que nécessite *une* homogreffe hypophysaire soit 36 h et plus ([3]).

Enfin, phénomène paradoxal au premier abord, si l'on implante simultanément l'hypothalamus et l'hypophyse du *même* animal, on assiste, contrairement à ce que nous avions pensé, non à un effet cumulatif, mais au contraire à une apparition pubertaire retardée par rapport à celle qui survient lors des implants séparés.

Commentaires. — Il est classique d'admettre que chez les Rongeurs, l'ouverture du vagin est contemporaine de l'installation de la puberté. Mais ce phénomène physiologique s'accompagne de manifestations vaginales qui témoignent de l'entrée en jeu de l'axe hypophyso-ovarien. Or tous les frottis vaginaux examinés dans ces cas de puberté précoce, n'ont jamais présenté les caractères cytologiques classiques du cycle œstral.

A côté de quelques rares cellules kératinisées ou d'autres qui rappellent celles du pro-œstrus, on y observe surtout une multitude de cellules basophiles paraissant correspondre aux parabasales témoignant d'une insuffisance hormonale.

Cette réaction vaginale déjà faible en soi est, par ailleurs, transitoire. D'autre part, cette puberté ne se rencontre pas chez les rattes impubères surrénalectomisées et nous avons d'autres raisons de penser qu'elle est la conséquence de la mise en jeu de l'axe hypophyso-surrénalien.

Résumé. — L'implantation d'hypothalamus entraîne une pseudo-puberté précoce. Nous reviendrons sur son déterminisme, mais on peut déjà remarquer que dans les conditions expérimentales rapportées, l'implant ne peut agir que par voie *humorale*. Des tentatives sont faites pour préciser si l'on se trouve en présence des neuro-humeurs.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) *Voir* Bibliographie personnelle dans : V. Donnet, J. M. Chevallier, J. C. Duflot et M. Jacquin, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1028.

(2) V. Donnet, J. M. Chevallier, J. C. Duflot et A. Pruneyre, *Mécanisme par lequel la cortisone inhibe le cycle génital.* III. *Rôle de l'hypothalamus*, Soc. Biol., Marseille, 21 octobre 1960.

(3) V. Donnet, J. M. Chevallier, J. C. Duflot et M. Jacquin, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 2, 1960, p. 390.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale, Faculté de Médecine, Marseille.*)

NUTRITION. — *Influence de la race et de l'âge sur l'urémie des vaches tropicales soumises à une alimentation naturelle.* Note (*) de MM. **Claude Labouche, Paul Amalou** et Mme **Madeleine Sauvestre**, présentée par M. Clément Bressou.

L'urémie moyenne mensuelle des vaches à bosse (race zébu-maure) est significativement moins élevée que celle des vaches sans bosse (race N'Dama) d'âge sensiblement égal. Chez ces dernières, l'urémie moyenne mensuelle est plus accusée chez les animaux âgés que chez les sujets plus jeunes.

L'étude porte sur un troupeau de 26 animaux, nourris exclusivement au pâturage et dont l'urémie a été mesurée mensuellement pendant un an, de mai 1959 à avril 1960 ([4]).

1. *Influence de la race.* — L'urée sanguine mensuelle moyenne de six animaux à bosse (race zébu-maure) a été comparée à celle d'un lot de vaches sans bosse (race N'Dama), d'âge sensiblement équivalent, et comportant 11 sujets. L'âge moyen du lot zébu est de 6 ans et demi (âges extrêmes : 4 et 9 ans). Celui du lot N'Dama est de 6 ans (âges extrêmes : 5 et 7 ans).

Les urémies moyennes mensuelles, en milligrammes par litre, relevées pendant les 12 mois de l'observation, sont les suivantes :

Mois	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
N' Dama	146	327	424	430	323	330	309	265	174	314	275	154
Zébu	175	332	378	372	273	325	288	241	168	272	233	145

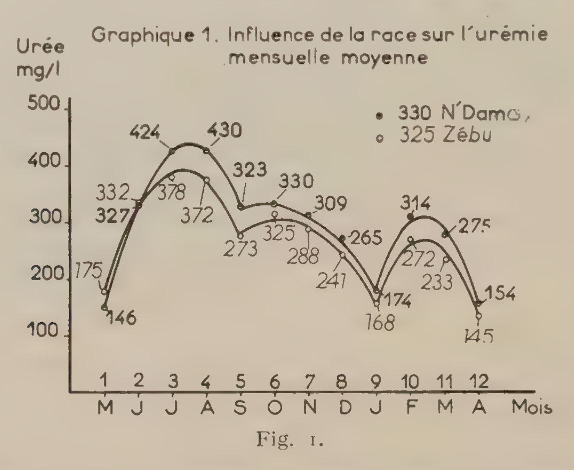


Fig. 1.

Si l'on excepte les deux premiers mois, le sang des vaches sans bosse est constamment plus riche en urée que celui des zébus. Dans les deux cas, l'urémie suit les fluctuations saisonnières précisées dans une Note antérieure ([4]) (*fig.* 1).

L'étude statistique montre que, pour l'ensemble de l'année, l'estimation de la variance résiduelle calculée à partir de la variation liée à la race

est plus de neuf fois supérieure à la variance résiduelle. Le seuil de signification étant de 4,84, on peut considérer que la différence observée entre les urémies des deux lots est fortement significative.

L'influence de la race sur l'urémie, déjà signalée en milieu tempéré ([1]), n'avait pas encore été relevée en milieu tropical ([3]).

2. *Influence de l'âge.* — Au sein du troupeau de vaches N'Dama, deux lots ont été constitués. Le premier comprend 11 animaux dont l'âge varie de 5 à 7 ans, et le second, 9 animaux de 11 à 14 ans.

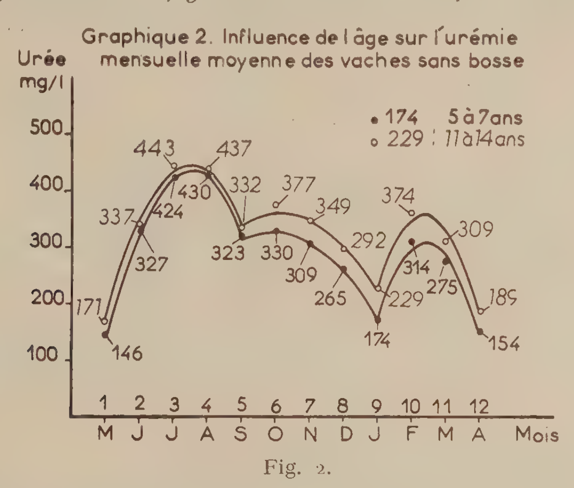


Fig. 2.

Les urémies moyennes mensuelles, en milligrammes par litre, de ces deux effectifs sont regroupées dans le tableau suivant :

Mois	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
5 à 7 ans	146	327	424	430	323	330	309	265	174	314	275	154
11 à 14 ans	171	337	443	437	332	377	349	292	229	374	309	189

Le sang des animaux âgés est plus riche en urée que celui des vaches plus jeunes. Quel que soit l'âge, on enregistre, pour les deux lots, des variations saisonnières parallèles ([4]) (*fig.* 2).

Si l'on calcule la variance résiduelle des observations à partir de la variation due à l'âge, l'estimation obtenue est plus de 30 fois supérieure à la variance résiduelle réelle. On peut donc accorder une haute signification à l'intervention de l'âge sur le niveau urémique moyen des animaux observés.

Des études menées antérieurement ([2]) n'avaient pas permis de mettre en évidence cette influence sur l'urée sanguine des grands ruminants tropicaux.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

([1]) J. C. Greatorex, *Brit. Vet. J.*, 111, 1955, p. 300-308.
([2]) P. J. Hamersma, *Onderstepoort J. Vet. Sc.*, 8, 1937, p. 443-483.
([3]) E. R. Jones, *Vet. Rec.*, 55, 1943, p. 128-129.
([4]) Cl. Labouche, P. Amalou et M. Sauvestre, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1148.

(*Laboratoire Central de l'Élevage, Dakar.*)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Le cycle sexuel de la Salamandre tachetée*, Salamandra salamandra quadri-virgata, *dans l'Ouest de la France*. Note (*) de M. **Jean Joly**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les cycles sexuels mâle et femelle sont étudiés sur une population de Salamandres tachetées. Le testicule renferme toute l'année du sperme mûr. La période des accouplements dure huit mois, d'octobre à mai. L'ovogenèse commence aussitôt après l'ovulation. La gestation semble être de type rudimentaire (on peut élever les embryons depuis un stade précoce dans l'eau pure).

Les travaux qui ont porté sur la biologie sexuelle de la Salamandre sont presque tous anciens et souvent contradictoires. Aucun n'envisage le cycle des gonades dans les deux sexes au sein d'une même population. Les essais de synthèse, tels ceux de Schwalbe [1] et de Francis [2], s'avèrent fort précaires en raison des données multiples mais fragmentaires, obtenues par les divers auteurs dans des régions différentes et à des altitudes variées. Pour ces raisons, nous rapportons ici l'essentiel de résultats acquis au cours d'une étude d'ensemble sur la biologie de la Salamandre. Notre enquête concerne plus de 150 spécimens de *Salamandra salamandra quadri-virgata* (= *taeniata*) capturés à tous les stades des cycles dans une forêt du Sud de la Sarthe pendant trois années consécutives.

A. *Cycle sexuel des mâles*. — Champy [3], Aron [4] et autres ont décrit le cycle des Tritons indigènes. Chez ces animaux, tous les spermatozoïdes quittent les testicules au printemps, époque de l'accouplement, après quoi a lieu la spermatogenèse estivale qui reconstitue dès l'automne un testicule mûr; c'est seulement au printemps suivant que les gamètes passent de nouveau dans le canal Wolff. Toutefois, quelques cystes peuvent être évacués avant l'hiver avec formation d'un peu de « tissu glandulaire » qui régresse rapidement. Chez la Salamandre, dans l'Ouest de la France, le testicule est comparable, au printemps à celui des Tritons [*cf.* Aron [4]]; mais son évolution s'avère différente. La période des accouplements, matérialisée par la présence de « tissu glandulaire adipopexique » (décrit par Aron chez les Urodèles), se termine en mai. A cette époque, on distingue dans chacun des lobes du testicule un lobule immature antérieur et un lobule mûr caudal. Dans la région immature, la spermatogénèse, précédée par une vague pré-spermatogénétique souvent abortive, va devenir très active entre fin mai et août. Le poids du testicule droit passe de 0,30 à 0,65 % du poids du corps. Quelques cystes sont encore en spermatogénèse à l'automne. Contrairement à ce qui a lieu chez les Tritons, le lobule à spermatozoïdes mûrs ne disparaît pas au cours de l'été. Il représente en août 20 à 40 % de la surface totale d'une coupe longitudinale de testicule. Jusqu'à la fin du mois d'août, le tissu glandulaire manque et aucun cyste ne se vide. Dans quelques-uns les spermatozoïdes sont phagocytés par les

cellules de Sertoli. Dès le début de septembre, nombreux sont les cystes du lobule mûr qui évacuent leurs spermatozoïdes et se transforme progressivement en « amas endocriniens ». En même temps, le poids de l'organe diminue. La période des accouplements débute à cette époque et va se poursuivre jusqu'en mai. En octobre et en novembre, nous avons observé des préliminaires d'accouplements sur le terrain. Au début de novembre, le « lobule immature » qui a évolué et contient maintenant des spermatozoïdes, commence à se vider à son tour. Cependant, la moitié seulement de ses spermatozoïdes sera évacuée au printemps; le reste va constituer

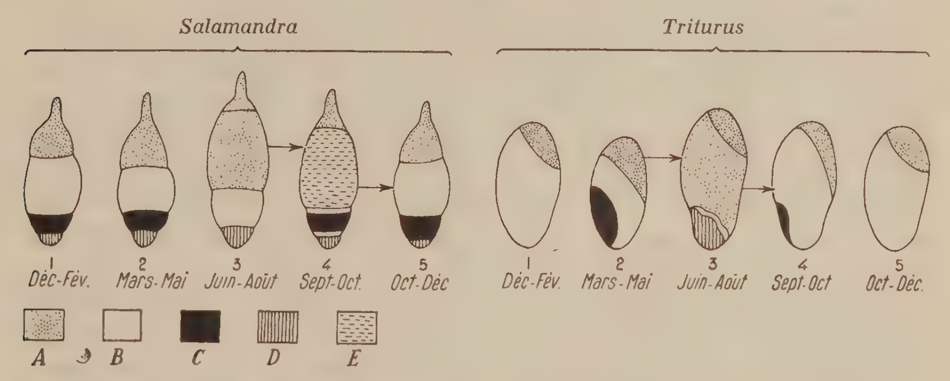


Schéma comparatif des cycles testiculaires de la Salamandre tachetée et des Tritons dans l'Ouest de la France. Coupe longitudinale d'un lobe aux différentes époques de l'année. A, lobule immature (spermatogonies et stades de la spermatogenèse); B, spermatozoïdes mûrs; C, tissu glandulaire adipopexique; D, tissu résiduel; E, spermatozoïdes récemment transformés.

le « lobule mûr » qui persistera pendant l'été, tandis que les spermatogonies antérieures auront produit un nouveau lobule immature. La période pendant laquelle les accouplements sont possibles chez la Salamandre s'étend donc en général sur huit mois; de la mi-septembre au mois de mai. En hiver, l'activité reproductrice ne peut cependant se manifester que lorsque les conditions météorologiques le permettent [Joly ([5])]. Le testicule contient des spermatozoïdes mûrs en toutes saisons, mais le canal de Wolff en est dépourvu entre juin et août dans la plupart des cas.

B. *Cycle sexuel des femelles.* — On sait que l'ovaire de la Salamandre tachetée produit, chaque année, 10 à 35 ovocytes mûrs de plus de 5 mm de diamètre. Dans la Sarthe, l'ovulation a lieu généralement au début de juillet. Dès la fin de ce mois, la vitellogenèse est à nouveau en cours dans la plupart des ovocytes dont certains atteignent 2,5 mm. A la fin de l'année, au moment de la parturition, leur diamètre moyen approche de 3,5 mm. Les ovocytes ne dépassent pas 4 mm. en mars. Le poids de l'ovaire droit représente de 0,6 à 4 % du poids du corps au cours du cycle annuel. L'ovulation, et par conséquent la fécondation, à lieu à une date à laquelle l'accouplement est impossible en raison notamment du cycle des mâles et de la

rareté des sorties estivales; la conservation des spermatozoïdes dans le réceptacle séminal des femelles [Joly ([6])] est donc une nécessité biologique.

L'ovulation est suivie de la « gestation » qui se termine habituellement à la fin de l'automne, mais peut se prolonger jusqu'au printemps. La larve ne se libère de son enveloppe qu'au moment de la parturition (du moins dans les régions de plaine) : c'est un exemple typique d'ovo-viviparité. Kaufman ([7]) considérant que les poids de l'œuf et de la larve sont dans le rapport de 1 à 1,7, a émis l'hypothèse que les embryons se développent aux dépens du seul vitellus. Effectivement, nous avons pratiqué l'élevage *in vitro*, dans l'eau pure, d'embryons prélevés à un stade précoce (en juillet) dans l'utérus maternel. Ces animaux se sont développés parfaitement, et, après alimentation, leur métamorphose s'est effectuée dans des conditions tout à fait normales. On note la présence dans l'ovaire des femelles gestantes de structures qui s'apparentent, du moins morphologiquement, à des corps jaunes, mais qui n'empêchent nullement la vitellogenèse de se poursuivre activement. Tout nous porte donc à penser que la « gestation » de la Salamandre tachetée, n'est qu'une rétention sans incidence trophique sur l'embryon (sauf en ce qui concerne l'eau et l'oxygène).

Une étude comparative est en cours sur des animaux récoltés dans les Hautes-Pyrénées à 1000 m d'altitude. Les premiers résultats permettent d'affirmer que les cycles mâle et femelle sont différents ou au moins décalés par rapport à ceux des animaux de plaine. Dans les Pyrénées, l'accouplement paraît possible au mois d'août (tissu glandulaire dans le testicule, sorties nombreuses). En revanche, à cette époque les femelles ne sont généralement pas « gestantes », l'ovulation ne se produisant qu'après une longue ovogenèse estivale et automnale. Dans certains cas, les modalités mêmes de la gestation diffèrent de celles des animaux de plaine. L'étude du cycle en altitude permettra de préciser les variations importantes dans l'évolution génitale en fonction de l'écologie chez la Salamandre tachetée.

(*) Séance du 21 novembre 1960.
(1) G. Schwalbe, *Z. Biol.*, 16, 1896, p. 340-396.
(2) E. T. B. Francis, *The anatomy of the Salamander*, Oxford, 1934.
(3) C. Champy, *Arch. Zool. expér.*, 52, 1913, p. 13-304.
(4) M. Aron, *Arch. Biol.*, 34, 1924, p. 1-116.
(5) J. Joly, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 208-215.
(6) J. Joly, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2269.
(7) L. Kaufman, *Bull. inter. Acad. Sc.*, Cracovie, 1913, p. 24-31.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

BIOLOGIE. — *Sur la reproduction de* Diastrophus rubi *Hartig* (*Hyménoptères*, Cynipidae). Note de M. **Roger Folliot**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

Chez ce Cynipide est mise en évidence une parthénogénèse éventuelle arrhénotoque, et non thélytoque, comme il était admis jusqu'alors.

Parmi les Cynipides gallicoles, le groupe des Aulacinés, considéré comme « primitif », présente des cycles de développement extrêmement variés. Il comprend des espèces bisexuées (*Xestophanes potentillae* Retz., *Aulax hieracii* Bouché, etc.) où la reproduction sexuée est obligatoire et des espèces où les mâles sont très rares (genre *Rhodites* Hartig) ou absents (*Aulax glechomae* Hartig, etc.) pratiquant une parthénogénèse thélytoque sub-constante ou constante.

L'espèce *Diastrophus rubi* Hart. fonde des galles sur quelques espèces du genre *Rubus* L. De ces galles sortent, un an après, de nombreux individus des deux sexes. Cette espèce est généralement considérée comme occupant une position intermédiaire entre les espèces obligatoirement sexuées et les Rhoditinés parthénogénétiques, gallicoles également de Rosacées du genre *Rosa* L.

L'attribution de cette position à l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. se fonde sur le faible taux des mâles dans les populations, et sur l'affirmation suivante de J. J. Kieffer (1901) : « Il est à remarquer que les mâles sont ordinairement plus rares que les femelles et que ces dernières peuvent, au moins pour certaines espèces, propager leur race sans le concours du mâle. J'ai observé ce cas pour *Diastrophus rubi*, etc. » ([1]). Kieffer se réfère là, à une expérience réalisée par lui-même auparavant en 1887 ([2]). Il a, en effet, constaté la fondation d'*une* galle par une femelle vierge. Mais il ne signale pas avoir observé le sexe des descendants.

Pour l'espèce américaine voisine, *Diastrophus nebulosus* Osten-Sacken, A. Kinsey, 1920 ([3]), se basant sur le taux des mâles (30 % du total), aboutit à une conclusion analogue : « ...it is very likely that this scarcity of males results in unfertillized eggs being laid very often and the parthenogenetic development of these eggs is not unlikely ».

Parallèlement à d'autres recherches concernant le cycle de développement des Cynipides (Folliot, 1959) ([4]), j'ai entrepris des expériences de parthénogenèse « contrainte » avec des femelles vierges de *Diastrophus rubi* Hart. La virginité des femelles est assurée par le prélèvement de celles-ci, dès leur sortie de la galle, ce qui évite tout rapport avec un mâle.

En 1958, *neuf femelles vierges* d'origines variées, ont été déposées séparément sur des ronces (*Rubus fruticosus* L.), protégées par des sacs de

mousseline, à l'extérieur. Trois de ces femelles ont produit chacune une galle très petite, d'où aucune sortie spontanée d'insecte n'a été observée l'année suivante, à l'époque normale (avril-mai). Cependant j'ai pu extraire par la suite, trois mâles de deux de ces galles. Ce résultat, bien que numériquement faible, étant en contradiction avec l'opinion reçue, m'a incité à poursuivre mes expériences.

En 1959, *cinq femelles vierges*, issues d'une même galle, déposées séparément sur cinq pieds de ronce, en pot, à l'abri des intempéries, ont produit *chacune une galle* assez volumineuse. De ces galles, en 1960, j'ai constaté les sorties naturelles suivantes :

Femelles vierges.	Descendance.	Femelles vierges.	Descendance.
N° 1...........	3 mâles	N° 4...........	20 mâles
N° 2...........	28 »	N° 5...........	34 »
N° 3...........	22 »		

D'autres expériences actuellement en cours, concernant le mode de reproduction avec ou sans fécondation chez plusieurs Aulacinés, me permettront vraisemblablement de mieux situer biologiquement l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. dans l'ensemble de ce groupe.

Conclusion. — Lorsqu'on contraint des femelles de l'espèce *Diastrophus rubi* Hart. à pondre sans avoir été fécondées, les œufs qui se développent donnent des *mâles*, comme cela est ordinairement la règle chez les Hyménoptères.

La parthénogénèse éventuelle chez cette espèce réputée thélytoque est au contraire arrhénotoque.

(1) *Monographie des Cynipides d'Europe et d'Algérie*, Hermann, Paris, I, 1897-1901, p. 227.

(2) Suite aux *Contributions à la Faune et à la Flore de Bitche* (*Bull. Soc. Hist. nat. Metz*, 1887, p. 14-15).

(3) *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 42, 1920, p. 390.

(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1948.

(*Laboratoire de Biologie animale P. C. B., Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de fragments et d'extrait de tissu pulmonaire sur des cultures d'épithélium cornéen.* Note (*) de M. **Raoul Michel May** et Mme **Gisèle Mignot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

P. Ganter, R. M. May et R. Kourilsky (1956) [1] ont mis en évidence l'action pathogène du tissu pulmonaire sur de l'épithélium cornéen, provoquant la formation de proliférations et globes cornés à partir de ce dernier. Ces résultats ont été obtenus par la méthode des greffes. Notre but a été de transposer un certain nombre de leurs expériences dans le domaine des cultures de tissus. Il a été ainsi procédé à trois séries d'expériences : 1° cultures pures d'épithélium cornéen considérées comme témoins; 2° cultures mixtes avec fragments ou 3° avec extrait de tissu pulmonaire.

Le matériel d'expérience consiste en embryons de Poulet à 7 ou 8 jours d'incubation. L'épithélium cornéen est prélevé aseptiquement sous une loupe binoculaire, la scission avec le derme se faisant normalement au niveau de la membrane de Bowman. Les fragments de tissu pulmonaire proviennent d'embryons de même age, tandis que l'extrait est obtenu à partir de sujets ayant 12 jours d'incubation. Ce stade plus avancé correspond à la nécessité d'obtenir un extrait suffisamment concentré après dilution dans 1 ml de solution de Ringer, broyage et centrifugation à 4 000 t/mn pendant 10 mn.

Les cultures sont faites par la méthode habituelle des gouttes pendantes. Nous avons veillé seulement à ce que dans le deuxième type d'expérience il y ait contact étroit entre le fragment pulmonaire et l'épithélium cornéen. Les cultures sont ensuite placées dans une étuve à 37° pendant 48 h, puis fixées au formol neutre ou au sublimé acétique additionné d'acide osmique, et colorées respectivement par la méthode de Del Rio Hortega avec passage final dans une solution d'érythrosine, ou bien celle de Feulgen.

Ces techniques nous ont permis l'observation des faits suivants :

1° La zone d'invasion des cultures pures d'épithélium cornéen est constituée essentiellement de nappes pavimenteuses formées de cellules épithéliales à caractéristiques différentes de celles du fragment originel : leur surface cellulaire est en moyenne 20 fois plus grande alors que leur surface nucléaire est seulement augmentée de 1/3.

2° Au contact du tissu pulmonaire le fragment épithélial subit, par rapport au témoin, des modifications d'épaisseur et d'organisation.

3° Dans les cultures mixtes les phénomènes de dégénérescence sont accrus, ainsi que les anomalies mitotiques : il y a une augmentation des métaphases et surtout des anaphases anormales.

4° Une sorte d'antagonisme existe entre les deux tissus en contact, leur croissance simultanée est peu fréquente, et le plus souvent seul l'épi-

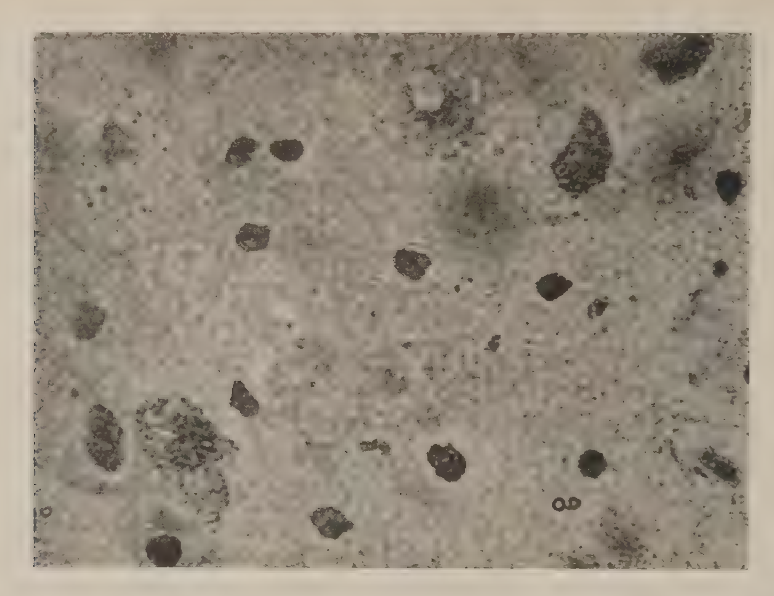


Fig. 1. — Cellules épithéliales de la zone de croissance après 48 h de culture. Les noyaux ont des aspects et dimensions très variables.



Fig. 2. — Détail d'un globe formé dans les zones de croissance communes aux deux tissus en culture (épithélium cornéen et fragment de poumon). Cultures de 48 h.

thélium cornéen se développe. En présence d'extrait la croissance épithéliale est assez rare.

5° En présence de fragments de poumon les cellules épithéliales en croissance sont de dimensions et d'aspects très variables. Leur organisation est anarchique et hétérogène (*fig.* 1).

6° Des groupements cellulaires ressemblant à des globes, plus nombreux dans les cultures à base d'extrait que dans celles contenant des fragments de poumon, prennent naissance à la surface de l'épithélium et migrent à travers le milieu nutritif (*fig.* 2). L'activité plus grande de l'extrait serait peut-être attribuable à sa forte concentration.

7° D'un point de vue qualitatif, toutes ces observations d'anomalies, dues au contact du matériel pulmonaire, sont indépendantes de la forme sous laquelle le poumon est utilisé : fragment ou extrait. Ceci semble indiquer la présence d'un constituant cellulaire, source des anomalies relevées dans l'organisation et le développement épithélial.

8° Les fragments de tissu pulmonaire utilisés comportent, au stade choisi, peu ou pas de conduits aériens, et, dans la plupart des cas, pas d'épithélium. La possibilité d'une action épithéliale exclusive semble donc devoir être rejetée et nous pouvons penser que le tissu conjonctif pulmonaire est la source de ce constituant.

Conclusion. — De l'épithélium cornéen d'embryon de Poulet de 7 à 8 jours, cultivé en présence de fragments ou d'extrait de poumon embryonnaire, présente des troubles dans son organisation et son développement. Ces anomalies semblent devoir être attribuées à un constituant cellulaire contenu en partie, sinon en totalité, dans le tissu conjonctif pulmonaire.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) P. Ganter, R. M. May et R. Kourilsky, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 21.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE DES ABEILLES. — *Nouvelle technique pour le diagnostic des Myases apiaires : claustration des butineuses d'*Apis mellifica. Note de M. **Maurice Mathis**, présentée par M. Émile Roubaud.

La claustration dans un espace étroit, des butineuses capturées, suffit pour provoquer la sortie des larves du Diptère *Senotainia* qui les parasite.

En 1928 Angeloz-Nicoud (1) isole des muscles thoraciques d'une abeille adulte une larve de diptère dénommée par E. Séguy : *Myapis angellozi*. E. Roubaud l'avait trouvée en Vendée, mais s'était gardé de la spécifier faute d'imago. C. Toumanoff mentionne une découverte identique dans la région de Kief (2). En 1938, en Ukraine, A. K. Boyko (3) retrouve des larves, mais obtient l'adulte : *Senotainia tricuspis* Meig.; il estime à 50 % la destruction de ses colonies au moment de la floraison du thym-serpollet. En 1943, A. Paillot, S. Kirkor et A. Granger (4) pensent que ce diptère-parasite cause des dégâts importants dans la région de Carcassone, mais ne peuvent l'affirmer, faute d'imago. G. Simintzis et S. Fiasson (5), (6) faisant des recherches systématiques obtiennent l'adulte, mais s'opposant à A. K. Boyko concluent : « *Des infestations massives sont compatibles avec des colonies fortes ne présentant aucun signe morbide, la mise en évidence du parasite étant une trouvaille d'autopsie* ». M. Rousseau (7) s'oppose également à A. K. Boyko ne trouvant que 69 abeilles parasitées sur 39 865 disséquées, soit 0,17 %.

En 1942, je trouve en Tunisie, chez l'abeille, une larve de diptère, mais il me faut attendre 11 ans pour réussir — par hasard — l'obtention de l'adulte, déterminé par E. Séguy : *Senotainia tricuspis* Meig. J'ai libéré en cage Roubaud 482 abeilles sortant d'une ruche; 36 sont parasitées, soit un taux d'infestation de 7,4 %.

G. Simintzis et S. Fiasson pensent que le parasite est beaucoup plus répandu qu'on ne le soupçonnait autrefois. « *Il se cantonne actuellement dans trois foyers principaux : la Provence, avec un diverticule dans la basse vallée du Rhône, la façade atlantique et la Touraine.* » Ils concluent qu'en dépit de sa répartition, il peut être considéré « *comme bien toléré par l'abeille, sa mise en évidence n'étant qu'une trouvaille d'autopsie* ».

En modifiant leur procédé : décapitation de l'abeille au lieu de l'écrasement de l'abdomen, j'avais trouvé en Tunisie des taux d'infestation de 20 à 35 %. Le climat de la Tunisie étant comparable à celui de l'Ukraine me donnait peut-être les résultats mentionnés par A. K. Boyko.

Associant les techniques de von Frisch (9), de Julien Françon (10) et la mienne (11), je capture, le 19 septembre 1960, à Montfavet (Vaucluse) 524 abeilles-butineuses d'une colonie dont j'ignore le gîte; elles sont claus-

trées, toutes ensembles, dans un cylindre de verre (10 × 10 cm) obturé d'un côté par un bouchon de liège, de l'autre par un grillage métallique; elles sont capables de produire une élévation de température du cylindre de verre, perceptible à la main : plus de 35° C. Les abeilles, plus « *thermœciques* » que « *trophobiotiques* » fait découvert par E. Roubaud ([12]), doivent favoriser d'elles-mêmes le développement des larves-parasites du diptère.

Toujours claustrées, les abeilles sont apportées à Paris dans un récipient métallique. Là, elles sont alimentées, plusieurs fois par jour, avec un coton imbibé de miel et de sirop de sucre ([13]). Le 3 octobre, soit au 14e jour, et le 10 octobre, soit au 21e jour, je récolte 13 et 7 larves du diptère-parasite; de tailles différentes, elles sortent d'elles-mêmes — sans dissection — des abeilles en train de mourir; taux d'infestation 3,8 %.

Ce taux est impressionnant, si on le compare à celui de M. Rousseau : 0,17 % et si on le rapporte à la date tardive de capture des butineuses, 19 septembre (fin de saison pour le diptère-parasite).

La technique que je propose : capture des butineuses, claustration dans un petit volume pour favoriser la réaction thermœcique naturelle des abeilles, montre que si le parasitisme est plus répandu qu'autrefois, fait maintenant banal, il n'est cependant pas « *une trouvaille d'autopsie* ». Je suis d'accord avec A. K. Boyko, non seulement en Tunisie, mais en Provence.

Cette technique met en évidence un fait important : l'adaptation du parasite à son hôte qui s'alimente de ses tissus mais profite de ses échanges thermœciques. Lorsque l'abeille vole, elle augmente sa température interne; dans la ruche, elle profite de celle de toutes les autres y compris le couvain. Tant que le parasite est petit il ne provoque aucune réaction perceptible qui apparaît avec la section des muscles thoraciques. A ce moment l'abeille ne pouvant plus voler, tombe, au loin, sans rejoindre sa ruche. La pupaison, après consommation de tout ce qui reste dans les tissus de l'abeille, demeure invisible pour l'apiculteur.

Il est bien certain que le nom du Diptère-parasite, *Senotainia tricuspis*, appartient à Meigen qui a découvert et décrit l'imago; mais avait-il quelque idée de son cycle biologique ? *Myapis angellozi* doit tomber en synonymie. Cette appellation montrait cependant bien qu'on avait à faire à un diptère nouveau en tant que « *mouche sarcophage* ». Un parasite vivant étant toujours bien adapté à son hôte, il est fort probable que la répartition géographique de *Senotainia tricuspis*, considérée comme limitée à quelques départements doit couvrir l'aire considérable d'*Apis mellifica* elle-même et provoquer les dégâts considérables soulignés par l'auteur Russe.

([1]) E. Angelloz-Nicoud, *Bull. Soc. Sc. Vétér. Lyon*, 32, 1929, p. 235-243.
([2]) C. Toumanoff, *Les Maladies des abeilles* (*Revue française d'Apiculture*, 1951).
([3]) A. K. Boyko, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Moscou, 24, 1939, p. 304-306.

(4) A. Paillot, S. Kirkor et A. M. Granger, *l'Abeille*, Trévoux, 1944.
(5) G. Simintzis, *Rev. franç. Apic.*, 2, nº 48, 1949, p. 13-16.
(6) G. Simintzis et S. Fiasson, *Rev. Méd. Vétér.*, 102, 1951, p. 351-361.
(7) M. Rousseau, *Apiculteur*, 97, 1953, p. 149-151.
(8) M. Mathis, *Arch. Inst. Pasteur de Tunis*, 34, mars 1957, p. 107-113.
(9) Karl von Frisch, *Aus dem Leben der Dienen*, Springer-Verlag, Berlin, 1953.
(10) J. Franjon, *l'Esprit des abeilles*, Gallimard, 1938.
(11) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1820.
(12) *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 153.
(13) M. Mathis, *Vie et Mœurs des abeilles*, Payot, 1951.

(*Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du glycopeptide obtenu par action de la présure (« rennin ») sur la caséine κ du lait de vache.* Note de MM. **Pierre Jollès** et **Charles Alais**, transmise par M. Georges Champetier.

Le glycopeptide obtenu par action de la présure (« rennin ») sur la caséine κ du lait de vache a été analysé; il contient presque tous les glucides de la caséine κ initiale. L'ensemble des parties peptidique et glucidique représente environ 100 % alors qu'une importante partie « indosée » subsistait dans le cas de ces mêmes glycopeptides provenant de la caséine entière et de la caséine α. L'acide N-acétylneuraminique occupe une position terminale.

Des travaux antérieurs ont montré que la substance obtenue après action de la présure (« rennin ») sur la caséine du lait de vache et soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % est un glycopeptide appelé « NPN-12 % » (1), (2). Les parties peptidique (3), (4) et glucidique (5) des « NPN-12 % » de la caséine entière et de la caséine α (6) ont fait l'objet d'études détaillées. Or Waugh (8) a montré que la caséine α n'est pas homogène et il a isolé un composé appelé caséine κ qui représenterait le véritable substrat au cours de la réaction primaire de la présure sur la caséine. En effet, cette caséine κ donne naissance après action de la présure au glycopeptide avec un rendement particulièrement élevé. Il nous a donc paru intéressant d'analyser le « NPN-12 % » de la caséine κ et de le comparer aux « NPN-12 % » des caséines entière et α.

La caséine κ a été préparée suivant le procédé de Mc Kenzie et Wake (9) (N % = 13,2) et le « NPN-12 % » de caséine κ suivant celui de Alais et Jollès (5) (N % = 10,1).

La partie peptidique du « NPN-12 % » de caséine κ a été analysée suivant la méthode de Moore, Spackman et Stein (10) : elle est en tous points identique aux parties peptidiques des « NPN-12 % » de caséine entière et de caséine α (3). Ce fait montre que le « NPN-12 % » détaché dans le cas des caséines entière et α provient, en réalité, de la caséine κ. La composition en acides aminés (en pour-cent de la partie peptidique) est : Asp (9,3), Thr (15,2), Ser (8,7), Glu (19,8), Pro (12,5), Gly (0,9), Ala (7,0), Val (7,3), Ileu (9,1), Leu (2,8), Lys (5,35). Ces valeurs sont en excellent accord avec celles données en même temps par Nitschmann et Beeby (11). La partie peptidique représente ici 72 % du « NPN-12 % », alors qu'elle n'est que de 65 % dans le cas du « NPN-12 % » de caséine entière. Le poids moléculaire du « NPN-12 % » de caséine κ calculé d'après ces données est de l'ordre de 8 200.

La partie non peptidique contient (en pour-cent du poids sec du « NPN-12 % ») du phosphore (0,37), de la glucosamine (6,5), du galactose (7,4) et de l'acide N-acétylneuraminique (NANA) (14,3) dosés respectivement par les méthodes de Bamann et coll. (12), Rondle et Morgan (13), Schultze et coll. (14) et Warren (15). Elle représente 29,1 % du « NPN-12 % ».

Dans le cas du « NPN-12 % » de caséine ϰ, l'ensemble des parties peptidique et glucidique représente pour la première fois 100 %. Cette valeur n'était en effet que de 87 % dans le cas du « NPN-12 % » de caséine entière et de 75 % dans celui de caséine α où restait à préciser la nature d'une importante partie « indosée ».

D'autre part, 75 % des glucides totaux de la caséine ϰ initiale se retrouvent dans le « NPN-12 % » de caséine ϰ alors que seulement 33 % des sucres initiaux peuvent être décelés dans le « NPN-12 % » de caséine entière. Il semble que presque tous, sinon tous les glucides de la caséine ϰ initiale, sont fixés sur la partie de la molécule détachée par action de la présure : des vérifications sont en cours à ce sujet.

L'enchaînement C-terminal du « NPN-12 % » de caséine ϰ contient les mêmes acides aminés : Ser, Thr, Ala, Val (respectivement 0,4, 0,5, 1, 1 résidu par molécule après 1 h d'action de la carboxypeptidase) que les séquences correspondantes des « NPN-12 % » des caséines entière et α ([3]), ([4]). La présence en quantités égales de Val et de Ala suggère éventuellement la présence de deux chaînes peptidiques.

Pour ce « NPN-12 % » de caséine ϰ il a été possible de caractériser sur papier deux dérivés jaunes après action du réactif de Sanger ([16]) et chromatographie dans le solvant phénol : alcool isoamylique : eau (1 : 1 : 1, v/v) ([17]). Au cours d'une première série d'essais, il n'a pas été possible d'identifier ces dérivés à des DNP-acides aminés connus; il s'agit peut-être de produits provenant d'une osamine.

Enfin la libération de 66 % de la totalité de l'acide N-acétylneuraminique contenu dans le « NPN-12 % » de caséine ϰ grâce à l'action de la neuraminidase ([18]) de *Vibrio choleræ* (RDE) ([19]) (3 000 unités d'enzyme pour 1 mg de « NPN-12 % »; 2 h; pH 6; 37°) suggère que cet acide occupe une position terminale.

Le tableau I résume quelques-uns des résultats contenus dans cette Note.

TALBEAU I.

Comparaisons entre les « NPN-12 % » de caséine entière, α et ϰ de vache.

« NPN » de caséine :	Entière.	α.	ϰ.
% du poids sec :			
partie peptidique......	65	60	72
partie glucidique......	22	15	29
TOTAL..........	87	75	101
Glucides totaux en % des glucides de la caséine..	33	–	75
Acides aminés :			
N-terminaux..........	–	–	?
C-terminaux..........	Ser, Thr, Ala, Val	Ser, Thr, Ala, Val	Ser, Thr, Ala, Val
NANA libéré en 2 h par la neuraminidase en % du NANA total..........	80	–	66

(1) C. ALAIS, G. MOCQUOT, H. NITSCHMANN et P. ZAHLER, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1955.

(2) H. NITSCHMANN, H. WISSMANN et R. HENZI, *Chimia*, 11, 1957, p. 76.

(3) P. JOLLÈS et C. ALAIS, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 565.

(4) P. JOLLÈS, C. ALAIS et J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* (soumis pour publication).

(5) C. ALAIS et P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* (soumis pour publication).

(6) Caséine α obtenue à partir de la caséine entière par la méthode à l'urée (7); il s'agit d'un complexe contenant aussi la caséine κ.

(7) N. J. HIPP, M. L. GROVES, J. H. CUSTER et T. L. MC MEEKIN, *J. Dairy Sc.*, 35, 1952, p. 272.

(8) D. F. WAUGH et P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4576.

(9) H. A. MC KENZIE et R. G. WAKE, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(10) S. MOORE, D. H. SPACKMAN et W. H. STEIN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185.

(11) H. NITSCHMANN et R. BEEBY, *Chimia*, 14, 1960, p. 318.

(12) E. BAMANN, E. NOVOTNY et L. ROHR, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 438.

(13) C. J. RONDLE et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 586.

(14) H. E. SCHULTZE, R. SCHMIEDTBERGER et R. HAUPT, *Biochem. Z.*, 329, 1958, p. 490.

(15) L. WARREN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.

(16) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

(17) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. chim. biol.*, 33, 1951, p. 50.

(18) Don du Docteur Ada, Melbourne.

(19) A. GOTTSCHALK, *Nature*, 186, 1960, p. 949.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris et Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action mutagène de quelques composés puriques et pyrimidiques.* Note (*) de M. **Francesco Feo**, Mlles **Christiane Quirin**, **Monique Jacob** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

L'addition d'adénosine, désoxyadénosine, thymidine ou AMP [1], dAMP, TMP, à un milieu contenant des sphéroplastes d'une souche auxotrophe de *E. coli* produit des réversions stables. Ceci serait en accord avec l'hypothèse qu'une perturbation dans la répartition des précurseurs des acides nucléiques est susceptible de provoquer des mutations.

A la suite de recherches antérieures [2], [3], nous avons émis l'hypothèse que l'accumulation des nucléosides et désoxynucléosides triphosphates dans des rapports anormaux sous l'effet des rayons X ou ultraviolets peut être à l'origine des mutations. Le but de ce travail est d'apporter une démonstration en faveur de cette hypothèse.

Nos essais ont porté sur une souche auxotrophe de *E. coli* PA 417 déficiente en thiamine, proline, arginine et histidine fournie par G. Cohen.

Les microorganismes conservés sur gélose sont cultivés dans des boîtes de Roux contenant 100 ml de « Hearth Infusion Broth » (Difco) jusqu'au début de la phase de croissance exponentielle (4.10^4 bactéries/ml). Cette suspension est utilisée pour la production de sphéroplastes selon la technique de J. Lederberg [4]. Au milieu contenant les sphéroplastes, on ajoute la substance à éprouver : base, nucléoside ou nucléotide, à la concentration de 0,72 μmoles/ml et l'on incube 1 h à 37° puis 12 h à 0°. Parallèlement, à titre de contrôle des réversions spontanées, des sphéroplastes provenant de la même suspension de bactéries sont cultivés en l'absence de composés testés. Dans les deux cas, les sphéroplastes, recueillis par centrifugation, sont lavés et ensemencés dans 24 boîtes de Pétri selon la technique de la double couche de A. Gratia [5] pour chaque substance à éprouver. On emploie le milieu synthétique de A. D. Hershey et M. Chase [6], gélosé et enrichi en phosphates (8.10^{-2} moles/l) et en trois composés parmi les quatre que la souche est incapable de synthétiser. Nous avons employé 2 μmoles/ml de chaque composé dans la couche inférieure et 3 μmoles/ml dans la couche supérieure. En privant le milieu suivant les cas en thiamine, arginine, proline ou histidine, la réversion, soit spontanée, soit consécutive à la présence de composés puriques et pyrimidiques, est mise en évidence. Le nombre de colonies est déterminé au bout de 18 à 24 h. On ne tient compte que des expériences sans réversion spontanée dans les cultures témoins provenant des sphéroplastes qui n'ont pas été au contact des purines ou des pyrimidines.

Les résultats de nos essais sont résumés dans le tableau I.

Il en ressort que les bases puriques ou pyrimidiques n'ont aucun pouvoir mutagène pour le type de réversion étudié. Les ribonucléosides et ribonu-

cléotides ainsi que les désoxynucléosides et désoxynucléotides provoquent la réversion vers la capacité de synthèse d'une ou plusieurs des substances indispensables à la souche. Les désoxynucléotides (TMP ou dAMP) sont les plus efficaces. Les nucléosides et nucléotides correspondants (adénosine et AMP, désoxyadénosine et dAMP, thymidine et TMP) donnent des résultats analogues dans 7 cas sur 12. Dans 3 de ces cas, le nucléoside possède une action alors que lé nucléotide correspondant n'en a pas : il s'agit de l'adénosine pour la réversion vers les caractères proline (+) et histidine (+), et de la désoxyadénosine pour la réversion vers le caractère histidine (+). La désoxyadénosine est légèrement moins active que le dAMP pour la réversion vers le caractère thiamine (+) et la thymidine moins que le TMP dans la réversion vers le caractère proline (+). Les dérivés de l'adénine sont moins efficaces que ceux de la thymine sur la reprise de la synthèse de la proline et de l'histidine. Les caractères thiamine (—) et arginine (—) sont plus labiles que les caractères proline (—) et histidine (—), tant en ce qui concerne les réversions spontanées que celles induites par les dérivés puriques et pyrimidiques.

TABLEAU I.

		Réversion vers							
		Thiamine (+).				Arginine (+).			
Composé utilisé.	Nbre exp.	A.	B.	C.	D.	A.	B.	C.	D.
Adénine	5	0	–	0	0	3	3-7	5	3
Adénosine	5	2	44-49	46	18	5	17-40	26	26
AMP	5	3	7-38	22	13	5	6-37	14	14
Désoxyadénosine	7	3	12-37	21	9	4	6-31	18	10
dAMP	8	5	57-93	78	49	6	9-74	35	25
Thymine	5	0	–	0	0	1	–	4	1
Thymidine	6	5	25-61	42	35	6	2-71	37	37
TMP	5	4	19-75	49	39	5	15-63	39	39

		Réversion vers							
		Proline (+).				Histidine (+).			
Composé utilisé.	Nbre exp.	A.	B.	C.	D.	A.	B.	C.	D.
Adénine	5	0	–	0	0	1	–	7	1
Adénosine	5	3	3-20	14	8	3	5-38	18	11
AMP	5	0	–	0	0	0	–	0	0
Désoxyadénosine	7	3	1-38	14	6	6	5-62	20	17
dAMP	8	6	4-46	28	22	0	–	0	0
Thymine	5	3	2-4	3	2	3	2-6	2	3
Thymidine	6	4	13-32	22	15	3	13-75	45	22
TMP	5	3	31-68	51	31	4	1-54	33	26

A, nombre d'expériences positives; B, valeurs limites des expériences positives en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; C, moyenne des expériences positives seules en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; D, moyenne des expériences positives et négatives en pour-cent du nombre de colonies en milieu complet; Nbre exp., nombre d'expériences.

Les bactéries mutées en présence de composés puriques et pyrimidiques sont réensemencées successivement en boîte de Pétri sur le milieu synthétique solide déjà indiqué, privé du composé qui a cessé d'être indispensable.

TABLEAU II.

Taux de reproductibilité des mutations induites par des dérivés puriques ou pyrimidiques.

(Résultats exprimés en pour-cent des colonies en milieu complet.)

Composé utilisé.	Repiquage n°	Souche réversée vers Thiamine (+).	Arginine (+).	Proline (+).	Histidine (+).
TMP	1	100	4,4	87	100
	2	78	69	81	(*)
	3	100	77	75	100
dAMP	1	(*)	(*)	(*)	–
	2	74	87	88	–
	3	100	100	93	–
	4	60	78	32	–
AMP	1	(*)	(*)	–	–
	2	68	(*)	–	–
	3	53	32	–	–
	4	43	30	–	–

(*) Expériences positives sans comptage des colonies.

Le tableau II qui concerne les mutations produites en présence de TMP, AMP et dAMP vérifiées jusqu'à présent, montre que les réversions obtenues restent dans une très large mesure stables.

Il convient évidemment de vérifier si la reproductibilité incomplète n'est pas due dans certains cas à l'apparition de mutations simultanées pour lesquelles un nouveau composé manquant n'a pas été fourni.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) AMP, 5'-adénosine monophosphate; dAMP, 5'-désoxyadénosine monophosphate; TMP, 5'-thymidine monophosphate.

(2) P. MANDEL et P. CHAMBON, *Nature*, 184, 1959, p. 1501.

(3) P. MANDEL, *Biochem. Pharmacol.*, 4, 1960, p. 195.

(4) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 574.

(5) *C. R. Soc. Biol.*, 123, 1936, p. 322.

(6) *J. Gén. Physiol.*, 36, 1952, p. 39.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Strasbourg, et Istituto di Patologia Generale, Università di Torino, Italie.*)

SÉROLOGIE. — *Étude électrophorétique du sérum humain dans la filariose à* Wuchereria bancrofti. Note (*) de M. **Robert Deschiens** et Mlle **Jacqueline Bénex**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'étude électrophorétique des protéines du sérum, de sujets atteints de filariose à *Wuchereria bancrofti*, fait apparaître un type de protéinogramme moins net que dans les autres parasitoses étudiées jusqu'à ce jour (Distomatose-Bilharzioses). Cependant, dans les filarioses en évolution, on note une réduction modérée des Albumines et une augmentation sensible des γ-globulines avec une légère augmentation du taux des α-2-globulines. Chez les sujets dont la maladie est ancienne et peu évolutive, ces modifications sont peu sensibles, cependant le taux des γ-globulines peut demeurer légèrement supérieur à la normale parallèlement à la réponse de la réaction de fixation du complément.

L'analyse électrophorétique de neuf sérums sanguins humains, provenant de malades atteints de filariose à Wuchereria bancrofti, *révèle des modifications, nuancées, du protéinogramme surtout évidentes chez les sujets dont la maladie est évolutive, qui rendent possible une discrimination avec le sérum normal et avec les sérums de malades distomiens et bilharziens.*

Nous avons établi [1], [2] que l'étude électrophorétique des protéinogrammes de malades atteints d'infestations par *Fasciola hepatica* et par *Schistosoma hæmatobium* et *S. mansoni* permettait de distinguer ces différents sérums entre eux en fonction de la nature de l'infestation.

Dans cette Communication, nous confrontons les protéinogrammes de neuf sérums de malades atteints de filariose et le protéinogramme type du sérum normal (appareil de Jouan, solution tampon de Michaëlis, séparation électrophorétique sous une différence de potentiel de 160 V pendant 15 h, force ionique du tampon : 0,05 A, coloration au bleu de bromothymol).

Dans le cas où des microfilaires ont été trouvées dans le sang des malades ou chez les sujets dont la maladie est en évolution, on note une réduction sensible du taux des albumines et une augmentation modérée des γ-globulines; d'autre part, le taux des α_1-globulines est réduit et celui des α_2-globulines est, le plus souvent, légèrement augmenté. Chez les sujets dont la maladie est ancienne et peu évolutive, les postes des albumines des γ-globulines et des α_2-globulines ne sont que peu modifiés par rapport à la normale. Il ne semble pas que l'hyperéosinophilie constatée chez certains malades ait une incidence sur les modifications rapportées.

La réaction de fixation du complément à l'antigène filarien de l'Institut Pasteur permet une appréciation du caractère évolutif ou non évolutif de la maladie. Il existe un parallélisme entre l'intensité de la réaction de fixation du complément et le taux des γ-globulines, ce qui est, d'ailleurs, de règle dans les états inflammatoires infectieux subaigus ou chroniques. Nous donnons, ci-après, un tableau représentatif des constatations analysées.

Nombres exprimant les pourcentages d'albumines, d'α_1 et α_2-globulines, de β-globulines et de γ-globulines dans les filarioses à W. bancrofti.

	Albumine.	α_1-globulines.	α_2-globulines.	β-globulines.	γ-globulines.	Éosinophilie (%).
Sérum filarien.....	48	2,2	11,8	13	22,8	12,5
» distomien...	59	2	11	10	18	30
» bilharzien...	42	6	18,5	12,5	26	20
» normal	58,5	5	7,5	13	16	1

Il ressort des documents présentés que, si le caractère des protéinogrammes, dans la filariose, permet, dans une certaine mesure, une discrimination avec les protéinogrammes du sérum normal et des sérums de Distomiens et de Bilharziens, les modifications constatées sont pourtant moins nettes que celles qui peuvent être notées chez les sujets distomiens et bilharziens, par rapport au sujet normal.

(*) Séance du 14 novembre 1960.

(1) R. Deschiens et J. Bénex, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1380.

(2) R. Deschiens et J. Bénex, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2103.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

PHYSIOLOGIE. — *Etude de la lipémie du Lapin et des facteurs qui la conditionnent. Influence de l'adrénaline.* Note (*) de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de faibles quantités d'adrénaline (50 μg/kg) en solution aqueuse par voie sous-cutanée ralentit chez le Lapin la prise de nourriture, modifie l'évolution habituelle de la lipémie après ingestion alimentaire et provoque, au bout de 24 h, une augmentation très importante des glycérides, des phosphatides et du cholestérol libre du plasma; les stérides ne sont pas modifiés.

L'un d'entre nous [1], résumant en 1956 ce qu'on sait de l'influence de l'adrénaline sur la lipémie, montrait à quel point les renseignements qu'on trouve sont contradictoires : pour certains, il y a chute d'un ou de plusieurs constituants lipidiques du sang, pour d'autres, il n'y a pas de variations notables, et enfin un dernier groupe signale, au contraire, des augmentations. Depuis, peu de travaux ont été consacrés à ce sujet : Kaplan et ses collaborateurs [2] montrent chez le Chien que d'assez fortes doses d'adrénaline dans l'huile (1 mg/kg) ne produisent dans les premières heures que de faibles modifications, mais qu'au bout de 24 h il y a des augmentations importantes de tous les constituants, particulièrement accusées pour les triglycérides. L'intérêt s'est surtout centré ces dernières années sur les modifications des acides gras non estérifiés du sérum, après administration d'adrénaline; là, les résultats sont beaucoup plus cohérents : pour de petites doses d'hormone (20 μg/kg) après une chute très précoce, on assiste à une nette augmentation, puis au retour à la normale en moins de 20 mn; pour des doses plus fortes, l'augmentation est plus importante et plus durable [Shafrir et coll. [3]].

Les incertitudes qui règnent encore sur l'action exercée par l'adrénaline sur les constituants lipidiques du plasma nous ont incités à reprendre le problème à notre tour avec nos microméthodes [4] permettant le dosage direct des divers constituants, avantage que n'avaient pas nos prédécesseurs qui calculaient ceux-ci par des procédés souvent critiquables. Nous avons été d'autant plus poussés à le faire que nous savons d'une part [5] qu'au cours de la résorption intestinale des aliments, il se produit chez le Lapin une transformation des glucides en lipides, entraînant dans le sang une augmentation du taux des glycérides et des phospholipides et que, d'autre part [6], nous avons montré que même de faibles doses d'adrénaline ralentissaient le rythme habituel d'absorption de nourriture du Lapin. Nous avons donc étudié chez des animaux mâles et femelles de poids voisin de 4 kg normalement alimentés les modifications des constituants lipidiques du plasma après administration sous-cutanée de 50 μg/kg d'adrénaline en solution aqueuse.

Une première prise de sang, faite avant l'injection d'adrénaline et avant de donner la nourriture, fixe les valeurs de départ qui permettront de calculer le pourcentage atteint par les divers constituants 1, 7 et 24 h plus tard.

Nous avons réuni dans le tableau I les valeurs moyennes de ces pourcentages et indiqué entre parenthèses les écarts-types; nous y avons joint les valeurs témoins que nous avons obtenues dans un grand nombre d'expériences d'alimentation, et fait figurer aussi le pourcentage de la ration absorbé à chaque période expérimentale.

Tableau I.

Valeurs moyennes des divers constituants lipidiques du plasma en pourcentages des taux de départ et écart-type entre parenthèses.

		Acides gras totaux.	Glycérides.	Phospholipides.	Stérides.	Cholestérol libre.	Pourcentage de la ration absorbé.
1 h	Témoin	92 (5)	94 (12)	88 (10)	98 (2)	95 (1)	13
	Adrénaline	116 (26)	123 (21)	109 (31)	120 (41)	113 (43)	14
7 h	Témoin	136 (21)	175 (41)	106 (21)	89 (8)	100 (9)	77
	Adrénaline	104 (37)	97 (46)	107 (31)	102 (27)	105 (26)	42
24 h	Témoin	107 (16)	120 (33)	106 (13)	96 (11)	101 (9)	100
	Adrénaline	191 (19)	312 (63)	162 (26)	92 (29)	165 (42)	96

On voit qu'au bout de 1 h tous les animaux ont absorbé le même pourcentage de la ration mais, tandis que chez les témoins il y a une baisse légère de tous les constituants, on note au contraire chez ceux ayant reçu l'adrénaline de légères augmentations mais avec des écarts possibles très importants. L'aspect change radicalement au bout de 7 h : les animaux témoins ont absorbé deux fois plus de nourriture que ceux ayant reçu l'adrénaline et leurs glycérides plasmatiques ont presque doublé; rien de tel chez les animaux auxquels on a injecté l'adrénaline où les glycérides sont au contraire en baisse légère. C'est là la différence essentielle qui sépare les deux groupes d'animaux, car pour les autres constituants les valeurs sont assez voisines, avec cependant un écart-type plus important dans le groupe ayant reçu l'adrénaline. Cette absence d'augmentation des glycérides après administration d'adrénaline est bien due à l'action propre de l'hormone et non au pourcentage plus faible de la ration absorbé puisque nous avons imposé à des animaux témoins le même rythme alimentaire et constaté néanmoins l'augmentation des glycérides.

Au bout de 24 h, les deux groupes d'animaux ont absorbé pratiquement toute leur ration, les animaux témoins montrent des taux de glycérides un peu supérieurs à ce qu'ils étaient au début de l'expérience — et nous verrons plus loin l'explication qu'on peut donner de ce fait — mais rien de significatif pour les autres constituants. Au contraire, les modifications

sont profondes chez ceux qui ont reçu l'adrénaline : les acides gras totaux sont presque doublés, les glycérides triplés, les phospholipides et le cholestérol libre une fois et demie ce qu'ils étaient; seul le taux des stérides n'est pratiquement pas changé.

Ainsi nous voyons que l'augmentation habituelle des glycérides 7 h après le début du repas ne se produit plus si les animaux ont reçu de l'adrénaline, et les résultats obtenus après 24 h confirment chez le Lapin les faits rapportés par Kaplan et coll. à ceci près que, dans cette espèce, des doses beaucoup plus faibles d'adrénaline produisent des augmentations des glycérides beaucoup plus intenses que chez le Chien.

L'action de l'adrénaline se montre donc assez complexe : elle produit une hypertension, mais très fugace; elle intensifie les échanges, mais pendant un temps très court; elle produit de fortes hyperglycémies, mais qui disparaissent en quelques heures; elle fait varier rapidement les acides gras non estérifiés du sang, mais pendant fort peu de temps et toutes ces actions ont disparu au plus en 4 à 5 h. Pourtant au bout de 24 h on voit remonter considérablement la teneur en glycogène du foie [7] et nous trouvons ici au même moment un transport considérablement accru des glycérides, des phospholipides et du cholestérol libre. Ceci fait penser qu'il s'agit dans ces derniers effets d'une action secondaire due à la mise en route d'un autre mécanisme humoral ou nerveux. C'est probablement à cette action secondaire qu'il faut attribuer le fait signalé plus haut de la légère augmentation des glycérides chez les animaux témoins au bout de 24 h, car les manipulations au cours des prises de sang doivent entraîner des décharges d'adrénaline.

(*) Séance du 14 novembre 960.

(1) Th. Cahn, *La régulation des processus métaboliques*, Presses Universitaires, Paris, 1956.

(2) A. Kaplan, S. Jacques et M. Gant, *Amer. J. Physiol.*, 191, 1957, p. 8.

(3) E. Shafrir, K. E. Sussman et D. Steinberg, *Feder. Proc.*, 18, 1959, p. 321.

(4) J. Houget et G. Boutou, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1663.

(5) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407; 250, 1960, p. 200.

(6) Th. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2556.

(7) M. Sahyun et J. M. Luck, *J. Biol. Chem.*, 85, 1929, p. 1.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
Laboratoire de Physiologie, 13, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de Savants qui pourraient être élus à la place d'Associé étranger vacante par la mort de M. *Wander Johannes de Haas*.

L'Académie des sciences, en sa séance du 14 novembre 1960, a adopté le vœu suivant relatif à l'organisation des études médicales. Ce vœu sera transmis à M. le Directeur général de l'Enseignement supérieur, qui sera prié de recevoir à ce sujet une délégation composée de MM. **Paul Montel**, **François de Gaudart d'Allaines**, **Lucien Plantefol**, **Roger Gautheret** et **Georges Champetier** :

« L'Académie des sciences

« exprime le regret de constater qu'au moment où s'étend chaque jour le rôle de la Science dans la médecine, l'Arrêté du 2 août 1960 diminue considérablement l'importance des sciences fondamentales au début de la formation du Médecin. Elle croit impossible que, dans les conditions prévues, des étudiants, bacheliers en philosophie, puissent acquérir le minimum de savoir scientifique qui leur est absolument nécessaire. Elle croit impossible que ces enseignements hâtifs assurent la formation de l'esprit critique du Médecin.

« L'Académie des sciences

« estime d'autre part, devoir attirer l'attention du Gouvernement sur le danger que constitue pour un étudiant sérieux, la tâche énorme imposée durant une première année où un nombre d'heures en fait irréalisable de cours et de travaux pratiques et des examens qui décident de son avenir ne laissent pas le temps indispensable à l'étude et à la réflexion nécessaire.

« C'est pourquoi, l'Académie formule le vœu que d'importants aménagements soient apportés à l'Arrêté du 2 août 1960. »

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.